

Juuso Nykänen

**SÄHKÖISEEN DETEKTIOON  
PERUSTUVIEN ANTURITEKNIKOIDEN  
SOVELTUVUUS 10 nm - 1  $\mu$ m  
PIENHIUKKASTEN MASSA- JA  
LUKUMÄÄRÄPITOISUUDEN  
MÄÄRITYKSEEN**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Diplomityö  
Syyskuu 2019



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SÄHKÖISEEN DETEKTIOON PERUSTUVIEN  
ANTURITEKNIKOIDEN SOVELTUVUUS 10 nm - 1  $\mu$ m  
PIENHIUKKASTEN MASSA- JA LUKUMÄÄRÄPITOISUUDEN  
MÄÄRITYKSEEN

Diplomityö

Ohjaaja: TkT Jaakko Yli-Ojanperä  
Tarkastajat: Prof. Jorma Keskinen ja  
TkT Panu Karjalainen  
Tarkastajat ja aihe hyväksytty  
31. lokakuuta 2018

## TIIVISTELMÄ

**JUUSO NYKÄNEN:** Sähköiseen detektioon perustuvien anturitekniikoiden soveltuvuus 10 nm - 1 µm pienhiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuuden määrittämiseen

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 77 sivua

Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Ohjaaja: TkT Jaakko Yli-Ojanperä

Tarkastajat: Prof. Jorma Keskinen ja TkT Panu Karjalainen

Avainsanat: sähköinen detektio, anturi, pienhiukkaset, aerosoli, mallinnus, algoritmi, karakterisointi, ilmanlaatu

Sähköistä detektiota hyödyntävillä anturitekniikoilla on jo pitkään voitu havaita ilman pienhiukkasia, jotka ovat liian pieniä optisella detektiolla havaittaviksi. Valitettavasti näiden sähköisten menetelmien mittaamien signaalien muuntaminen yleisesti käytetyiksi lukumäärä- tai massapitoisuuksiksi ei ole triviaalia mitattavan hiukkasjakauman ollessa tuntematon.

Tämän työn tavoitteena oli tutkia sähköiseen detektioon perustuvien anturitekniikoiden soveltuvuutta 10 nm – 1 µm hiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuden määrittämiseen kaupunkiympäristössä. Neljän eri anturin suorituskkyä mallinnettiin hyödyntäen teoreettisia lognormaaleja jakaumia sekä Pekingistä, Nanjingista ja Delhistä mitattua todellista hiukkasjakaumadataa. Mallinnettavat anturit olivat varaajasta ja Faradayn kupista koostuva yksinkertainen anturi, NanoTracer, miniature DiSC sekä tämän työn tekemisen yhteydessä kehitetty uusi sähköiseen detektioon perustuva anturi (EPS). Mallinnuksen lisäksi EPS:n toimintaa tutkittiin laboratorioprototyypin avulla.

Mallinnuksen perusteella yksinkertaisen anturin suorituskky lukumäärä- ja massapitoisuutta mitattaessa oli heikko. NanoTracerin suorituskky oli hyvä lukumäärää mitattaessa mutta massan mittaukseen anturi ei sovellu. Miniature DiSC ja EPS suoriutuivat hyvin sekä lukumäärä- että massapitoisuuden määrittämisessä – massapitoisuuden määrittämisessä EPS oli selkeästi mallinnetuista antureista paras. Antureiden malleja kehitettäessä ja antureita mallintaessa havaittiin, että antureiden käyttämällä algoritmeilla ja niiden sopivuudella mittaustilanteeseen on merkittävä vaikutus anturin suorituskkyyn. Erityisesti NanoTracerin ja EPS:n suorituskkyä mallinnetuissa kaupunkiolosuhteissa voitaisiin parantaa tekemällä muutoksia antureissa käytettyihin algoritmeihin.

EPS:n prototyypin epäsuora diffuusiovaraaja, nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysointilaite sekä suodattimella varustettu Faradayn kuppi ja elektrometri karakterisoitiin laboratoriomittauksin. Mittauksien perusteella komponenttien suorituskky oli sopivalla tasolla EPS:n mittauseräteen testaamista varten. EPS:n mittauseräteen toimivuutta testattiin lognormaaleilla hiukkaskokojakaumilla, joiden CMD vaihteli välillä 25-634 nm. Jakauman CMD:n ollessa välillä 25-68 nm EPS:n mittaama lukumääräjakauma noudatti pääpiirteissään SMPS:llä mitattua. EPS:llä mitatuista jakaumista lasketut lukumäärä- ja massapitoisuudet korreloivat hyvin SMPS:n mittaamien pitoisuuksien kanssa selitysasteiden ollessa  $R^2 = 0,90$  ja  $R^2 = 0,98$ .

## ABSTRACT

**JUUSO NYKÄNEN:** Applicability of Electrical Detection Based Sensor Techniques for Determination of 10 nm – 1 µm Particle Mass and Number Concentration

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 77 pages

October 2018

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Supervisor: D.Sc. (Tech.) Jaakko Yli-Ojanperä

Examiners: Prof. Jorma Keskinen and D.Sc. (Tech.) Panu Karjalainen

**Keywords:** electrical detection, sensor, particulate, aerosol, modeling, algorithm, characterization, air quality

Sensor technologies utilizing electrical detection have long been capable of detecting particles that are too small to be detected utilizing optical detection. Unfortunately conversion of the signals measured by the electrical technologies to number or mass concentration is not trivial when particle size distribution being measured is unknown.

Objective of this work was to study applicability of electrical detection based sensor technologies for determination of 10 nm – 1 µm particle number and mass concentration in urban environment. Performance of four different sensors was modeled utilizing both theoretical lognormal distributions and real particle size distribution data from Beijing, Nanjing and Delhi. Sensors being modeled were a simple sensor comprised of charger and Faraday cup, NanoTracer, miniature DiSC and a novel electrical detection based sensor (EPS) that was being developed in parallel with this work. In addition to modeling operation principle of the EPS was studied with a laboratory prototype.

Based on the modeling performance of the simple sensor was weak in both measuring number and mass concentration. Performance of NanoTracer was good measuring particle number but the sensor is not suitable for mass measurements. Miniature DiSC and EPS performed well in measuring mass and number concentration – in measuring mass concentration EPS was clearly best of the modeled sensors. While developing models for sensors it was observed that algorithms utilized in the sensors and applicability of them for the measurement situation have significant impact on the performance of the sensor in the application. Especially NanoTracer's and EPS's performance in urban environment could further be improved by implementing some algorithm modifications.

Components of the EPS prototype, indirect diffusion charger, zeroth order mobility analyzer and Faraday cup equipped with a filter were characterized with laboratory measurements. Based on the measurements performance of the components was sufficient for testing EPS's operation principle. EPS's operation principle was tested with lognormal particle size distributions with CMD of 25-634 nm. While CMD was 25-68 nm particle size distribution measured by the EPS agreed reasonably well with SMPS. Number and mass concentrations computed from the particle size distributions measured by the EPS correlated well with the ones measured by the SMPS, coefficients of determination were  $R^2 = 0.90$  and  $R^2 = 0.98$ .

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Vaisala Oyj:n Air Quality -tiimissä 2018-2019. Haluan kiittää Vaisala Oyj:tä ja John Liljelundia tämän mahdollisuuden tarjoamisesta.

Yksi työn mahdollistajista oli hiukkasjakaumadata, jota sain käyttööni pitkältä ajalta maailman ääristä. Pekingin datasta haluan kiittää Assoc. Prof. Zirui Liu:ta (Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences) ja Assoc. Prof. Topi Rönkköä (Tampereen teknillinen yliopisto). Nanjingin datasta kiitokset Prof. Tuukka Petäjälle ja Prof. Aijun Ding:lle (Joint international research Laboratory of Atmospheric and Earth SysTEM sciences (JirLATEST), University of Helsinki and Nanjing University). Delhin datoista kiitokset FT Antti-Pekka Hyväriselle ja dos. Hilikka Timoselle (Ilmatieteen laitos).

Suurkiitos työni ohjaajalle TkT Jaakko Yli-Ojanperälle saamastani arvokkaasta ohjauksesta ja neuvoista – uskon, että olit paras mahdollinen ohjaaja juuri tälle työlle! Kiitos myös työni tarkastajille prof. Jorma Keskiselle ja TkT Panu Karjalaiselle työstä saamastani palautteesta.

Haluan kiittää kaikkia Air Quality –tiimin jäseniä hyvän ja innostavan työskentely-ympäristön luomisesta – olette kaikki osaltanne myötävaikuttaneet tämän työn valmistumiseen. Eero Alkkiomäelle erityiskiitos tekemästäsi työstä sähköisen mittauksen parissa, joka muodosti hyvän lähtökohdan tämän työn tekemiseen.

Kiitos myös kaikille läheisilleni ja ystävilleni, jotka olette vuosien varrella tukeneet minua opinnoissani sekä tuoneet vastapainoa työlle ja opiskelulle.

Klaukkalassa 26.7.2019

Juuso Nykänen

# SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	AEROSOLIEN SÄHKÖISEN MITTAUKSEN TEORIA .....	3
2.1	Hiukkasten aerodynaamiset ominaisuudet .....	3
2.2	Aerosolien sähköiset ominaisuudet .....	4
2.3	Muita aerosolihiukkasiin vaikuttavia ilmiöitä .....	8
2.4	Hiukkasten varaaminen ja ionien tuottaminen .....	9
2.5	Varattujen hiukkasten detektointi .....	13
2.6	Hiukkasten kokoluokittelu .....	16
2.7	Detektioasteen vaste .....	19
2.8	Ilmakehän aerosoli .....	21
3.	ANTURIEN MALLINNUS .....	24
3.1	Mallinnusmenetelmät .....	24
3.2	Yksinkertainen sähköinen hiukkasanturi .....	30
3.3	NanoTracer .....	36
3.4	miniature DiSC .....	41
3.5	EPS .....	46
3.6	Anturien mallinnustuloksien vertailu .....	52
4.	EPS:N KARAKTERISOINTI .....	56
4.1	Faradayn kuppi ja elektrometri .....	56
4.2	Varaaja .....	59
4.3	Liikkuvuusanalysaattori .....	62
4.4	Mittausperiaatteen testaus .....	66
5.	YHTEENVETO .....	72
	LÄHTEET .....	74

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

CMD	Lukumäärämediaanikoko (Count Median Diameter)
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri (Condensation Particle Counter)
DMA	Differentiaalin liikkuvuusanalysaattori (Differential Mobility Analyzer)
DMPS	Differential Mobility Particle Sizer
ECT	Karkaavan varauksen menetelmä (Escaping Charge Technique)
EPS	Electrical Particle Sensor
ESP	Sähkösuodatin (Electrostatic Precipitator)
GSD	Geometrisen keskihajonta (Geometric Standard Deviation)
PM <sub>2.5</sub>	Alle 2,5 µm hiukkasten massapitoisuus
PM <sub>10</sub>	Alle 10 µm hiukkasten massapitoisuus
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
$a$	Varaustehokkuuden sovituksen vakio
$a_i$	Tasapainovarausjakauman empiirisiä vakioita
$b$	EPS:n liikkuvuusanalysaattorin empiirisen mallin vakio
$B$	Mekaaninen liikkuvuus
$C_c$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$C_d$	Ilmanvastuskerroin
$\bar{c}_i$	Ionien terminen keskiarvonopeus
$D$	Diffuusiokerroin
$d_c$	Esteen karakteristinen mitta
$d_p$	Hiukkasen halkaisija
$d_{pa}$	Hiukkasen aerodynaaminen koko
$d_{pa50\%}$	Hiukkaskoko, jonka impaktorin läpäisytodennäköisyys on 50 %
$d_{pl}$	Liikkuvuusanalysaattorin levyjen etäisyys
$dN/d \log(d_p)$	Hiukkasten lukumääräjakauma
$\vec{E}$	Sähkökenttä
$E_{pl}$	Liikkuvuusanalysaattorin levyjen välisen sähkökentän suuruus
$E_{ch}$	Ulkoinen varaustehokkuus
$E_i$	Hiukkasen emissioon tarvittava sähkökentän voimakkuus
$e$	Alkeisvaraus
$F_{drag}$	Ilmanvastus
$\vec{F}_E$	Sähköinen voima
$I$	Sähkövirta
$I_d$	Diffuusioasteen sähkövirta
$I_f$	Suodatinasteen sähkövirta
$k$	Boltzmannin vakio
$k'$	EPS:n liikkuvuusanalysaattorin empiirisen mallin vakio
$k_e$	Coulombin vakio
$L$	Esineen karakteristinen mitta
$L_{pl}$	Liikkuvuusanalysaattorin levyjen pituus
$m$	Hiukkasen massa
$N$	Hiukkasten lukumääräkonsentraatio
$N_{CPC}$	CPC:n mittaama lukumääräpitoisuus
$N_i$	Ionien lukumääräkonsentraatio

$N_n$	Varausluvun $n$ omaavien hiukkasten lukumääräkonsentraatio
$N_{tot}$	Hiukkasten kokonaislukumääräkonsentraatio
$n$	Hiukkasen varausluku
$n_e$	Alkeisvarauksien lukumäärä
$n_{in}$	Sisään menevien hiukkasten lukumäärä
$n_l$	Hiukkasen varausluvun yläraja
$n_{out}$	Ulos tulevien hiukkasten lukumäärä
$\bar{n}$	Hiukkasten keskimääräinen varausluku
$P$	Hiukkasten läpäisytodennäköisyys
$P_0$	Hiukkasten liikkuvuusanalysaattorin jännitteestä riippumaton läpäisyn todennäköisyys
$P_{ch}$	Hiukkasten varaajan läpäisyn todennäköisyys
$P_d$	Hiukkasten diffuusioasteen läpäisyn todennäköisyys
$P_e$	Hiukkasten liikkuvuusanalysaattorin sähköinen läpäisyn todennäköisyys
$P_{ij}$	EPS:n liikkuvuusanalysaattorin binikohtaiset keskimääräiset sähköiset läpäisytodennäköisyydet
$P_{ma}$	Hiukkasten liikkuvuusanalysaattorin läpäisyn todennäköisyys
$P_n$	Varausluvun todennäköisyys tasapainovarausjakaumassa
$P_{tot}$	Hiukkasten kokonaisläpäisytodennäköisyys
$q$	Hiukkasen kokonaisvaraus
$Q$	Hiukkasten kokonaisvaraus
$R$	Detektioasteen vaste
$R'$	Detektioasteiden virtojen suhde
$Re$	Reynoldsin luku
$Re_p$	Hiukkasen Reynoldsin luku
$R^2$	Sovitteen selitysaste
$r$	Laimennussuhde
$Stk$	Stokesin luku
$s$	Hiukkasen pysähtymismatka
$s'$	Impaktorin katkaisukäyrän jyrkkyysparametri
$T$	Lämpötila
$t$	Aika
$t_{90...10\%}$	Nousuaika
$U$	Liikkuvuusanalysaattorin jännite
$\dot{V}$	Tilavuusvirtaus
$V_{pl}$	Liikkuvuusanalysaattorin levyn jännite
$v$	Nopeus
$v_0$	Hiukkasen alkunopeus
$x$	Varaustehokkuuden sovitteen vakio
$Z$	Sähköinen liikkuvuus
$Z_i$	Ionin sähköinen liikkuvuus
$\gamma$	Nesteen pintajännitys
$\epsilon_0$	Tyhjiön permittiivisyys
$\epsilon_r$	Suhteellinen permittiivisyys
$\eta$	Fluidin dynaaminen viskositeetti
$\lambda$	Kaasumolekyylien keskimääräinen vapaa matka
$\xi$	Liikkuvuusanalysaattorin keräystehokkuus



$\rho_g$	Kaasun tiheys
$\rho_p$	Hiukkasen tiheys
$\tau$	Relaksaatioaika

# 1. JOHDANTO

Useat tutkimukset ovat osoittaneet huonon ilmanlaadun olevan yksi suurimmista globaaleista ympäristöriskeistä – sen arvioidaan aiheuttavan yli neljä miljoonaa ennen aikaista kuolemaa vuosittain (Shiraiwa et al. 2017). Yksi ilmanlaatuun vaikuttavista tekijöistä on ilman sisältämien kiinteiden ja nestemäisten pienhiukkasten pitoisuus. Näiden pienhiukkasten ja ilman muodostamaa kokonaisuutta kutsutaan usein aerosoliksi.

Perinteisesti ilmanlaatua on mitattu harvaan sijoitetuilla referenssitasoisilla mittausasemilla, jotka kykenevät tuottamaan tarkkaa tietoa mitattavan aerosolin ominaisuuksista. Nämä asemat ovat kuitenkin huomattavan kalliita hankinta- ja ylläpitokustannuksiltaan, mikä käytännössä rajoittaa asemien mahdollista enimmäislukumäärää. Mittauslokaatioiden ollessa liian harvassa ilmanlaadusta ei saada paikallisesti riittävän tarkkaa tietoa, jota voitaisiin hyödyntää tutkittaessa eri tekijöiden vaikutuksia ilmanlaatuun sekä tehtäessä päätöksiä ilmanlaatuun vaikuttamiseksi. Tämän vuoksi onkin syntynyt selkeä tarve edullisille ilmanlaatuantureille, joilla voidaan täydentää perinteisten mittausasemien muodostamaa verkostoa (Kumar et al. 2015).

Viime vuosina markkinoille on ilmaantunut useita edullisia hiukkasten optiseen detektioon perustuvia antureita (Badura et al. 2018). Yksi näiden hiukkasantureiden suurimmista rajoituksista on kuitenkin pienin havaittava hiukkaskoko, joka on tyypillisesti suuruusluokkaa  $0,5\ \mu\text{m}$ . Pienhiukkasten detektoimiseen on olemassa myös muita menetelmiä, jotka eivät perustu optiseen detektioon – yksi näistä on hiukkasten sähköinen detektio. Sähköiseen detektioon perustuvalla hiukkasten mittaamisella on pitkä historia, joka on osoittanut, että sähköiseen detektioon perustuvilla menetelmillä voidaan helpohkosti havaita hiukkaskokoja, jotka ovat tyypillisesti optisille mittalaitteille liian pieniä (Flagan 1998). Tämä tekee sähköiseen detektioon perustuvista anturiteknologioista mielenkiintoisen tutkimuskohteen ilmanlaatusovelluksia ajatellen.

Yksi sähköiseen detektioon perustuvien anturiteknologioiden haasteista on hiukkasista saatavan sähköisen signaalin muuntaminen yleisesti käytettyihin mittasuureisiin, hiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuteen. Useimmiten tämän kaltaiseen muunnokseen kykenevä mittalaite onkin varsin hintava ja suurikokoinen laboratoriokäyttöön tarkoitettu analysaattori, jota ei arkikielessä kovin helposti nimitettäisi ”anturiksi”. Tämän vuoksi tässä työssä pyritäänkin selvittämään, miten hyvin työhön valitut suhteellisen yksinkertaiset sähköiseen detektioon perustuvat mittausten menetelmät soveltuvat pienhiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuden määrittämiseen kaupunkiolosuhteissa hiukkaskokovälillä  $10\ \text{nm} - 1\ \mu\text{m}$ .

Työssä lähdetään liikkeelle aerosolien sähköiseen mittaamiseen liittyvästä teoriasta, jonka ymmärtäminen on tärkeää työn myöhempien osien kannalta. Teoriassa aloitetaan tutustumalla yksittäisten aerosolihiukkasten fundamentaaleihin ominaisuuksiin, joista siirrytään askel kerrallaan kohti teknisiä sovellutuksia sekä sovelluskohdetta.

Teoriaosan jälkeen siirrytään sähköiseen detektioon perustuvien anturien teoreettiseen tarkasteluun. Tutkittavaksi on valittu neljä erityyppistä sähköiseen detektioon perustuvaa anturia. Näistä neljästä anturista kolme edustaa tyypiltään kaupallisesti saatavissa olevia sähköiseen detektioon perustuvia antureita. Neljäs tutkittavista antureista on tämän työn yhteydessä kehitetty aerosolianturi (EPS, Electrical Particle Sensor). Antureita tutkitaan mallinnusmenetelmin: antureiden vastetta kuvaamaan kehitetään mallit, joiden avulla antureiden vastetta voidaan tutkia mitattavan hiukkasjakauman funktiona. Näiden mallien avulla on mallinnettu antureiden vastetta teoreettisilla lognormaaleilla jakaumilla sekä todellisilla aasialaisista suurkaupungeista mitatuilla hiukkasjakaumadatoilla. Teoreettisen mallinnuksen avulla saadaan selville lognormaalin hiukkasjakauman parametrien vaikutus anturien vasteeseen, mikä voidaan kvantifioida jakauman parametrien vaihteluväleiksi, joilla eri anturien virheet pysyvät sallituissa rajoissa. Aasialaisten suurkaupunkien datoilla mallinnettaessa puolestaan nähdään, kuinka hyvin mallinnetut anturit olisivat voineet suoriutua referenssilaitteeseen nähden selitysteella  $R^2$  mitattuna näissä mittauslokaatioissa pienhiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuden määrittämisessä.

Anturien teoreettisen tarkastelun jälkeen tutkitaan tämän työn yhteydessä kehitetyn EPS:n toimintaa laboratoriomittauksin. EPS:n oleelliset komponentit (varaaja, nollannen kertaluvun liikkuvuusanalyysointori sekä Faradayn kuppi ja elektrometri) karakterisoidaan. Karakterisoinnin tuloksina saadaan selville varaajan varaustehokkuus ja läpäisyfunktio, liikkuvuusanalyysointorin läpäisyfunktiot ja niitä kuvaava empiirinen malli sekä Faradayn kupin ja elektrometrin herkkyys ja nousuaika. Komponenttien karakterisoinnista saadut tulokset mahdollistavat EPS:n mittaamien raakasignaalien muuttamisen lukumäärä- ja massapitoisuuksiksi hyödyntäen työssä kehitettyä algoritmia – näin päästään tutkimaan kehitetyn anturin ja algoritmin suorituskykyä kokeellisesti laboratorio-olosuhteissa. EPS:n mittaamaa jakaumaa vertaillaan kvalitatiivisesti referenssilaitteeseen nähden laajalla hiukkaskokoalueella. Lisäksi vertaillaan EPS:n ja referenssilaitteen samoista jakaumista mittaamia hiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuksia, mikä antaa viitteitä EPS:n soveltuvuudesta selitysteella mitattuna näiden suureiden mittaamiseen.

## 2. AEROSOLIEN SÄHKÖISEN MITTAUKSEN TEORIA

### 2.1 Hiukkasten aerodynaamiset ominaisuudet

Aerosoli on erään määritelmän mukaan kaasun ja kaasussa olevien kiinteiden tai nestemäisten hiukkasten kokonaisuus (Hinds 1999, s.1). Jotta aerosolien sähköisiä ominaisuuksia voidaan ymmärtää, on tärkeää ymmärtää aerosolihiukkasten ja kaasun suhteelliseen liikkeeseen vaikuttavia aerodynaamisia ominaisuuksia.

Reynoldsin luku  $Re$  on dimensioton suure, joka kuvaa kaasun (tai nesteen) virtauksessa vaikuttavien viskoosien ja inertiaalisten voimien suhteellista suuruutta. Reynoldsin luvun avulla voidaan määrittää, onko virtaus tietyn esineen suhteen turbulenttinen vai laminaarinen – tämä esine voi olla esimerkiksi putki, jossa virtaus kulkee tai hiukkanen, joka liikkuu fluidin suhteen. Reynoldsin luku määritellään

$$Re = \frac{\rho_g v L}{\eta}, \quad (1)$$

jossa  $\rho_g$  on fluidin tiheys,  $v$  kaasun nopeus esineen suhteen,  $L$  esineen karakteristinen mitta ja  $\eta$  fluidin dynaaminen viskositeetti. Kun kyseessä on virtaus pyöreän hiukkasen suhteen karakteristinen mitta  $L$  on hiukkasen halkaisija  $d_p$ . Tällöin Reynoldsin luvun ollessa alle 0,1 voidaan virtausta hiukkasen suhteen pitää laminaarisena. Reynoldsin luvun kasvaessa virtaus hiukkasen ohitse alkaa saada turbulenttisen virtauksen ominaispiirteitä. Kaasun virtaukselle putkessa karakteristinen mitta puolestaan on putken halkaisija ja Reynoldsin luvun ollessa alle 2000 virtausta putkessa voidaan pitää laminaarisena. (Hinds 1999, s. 27-30)

Hiukkasen liikkuessa kaasun suhteen hiukkaseen vaikuttaa aina ilmanvastus  $F_{drag}$ , jonka suuruus on riippuvainen hiukkasen ja kaasun ominaisuuksista sekä näiden suhteellisesta nopeudesta. Ilmanvastuksen suuruus pyöreälle hiukkaselle voidaan esittää muodossa

$$F_{drag} = \frac{\pi C_d \rho_g v^2 d_p^2}{8 C_c}, \quad (2)$$

jossa  $C_d$  on ilmanvastuskerroin (coefficient of drag),  $d_p$  hiukkasen halkaisija ja  $C_c$  Cunninghamin liukukorjauskerroin (Kulkarni et al. 2011b). Ilmanvastuskertoimen laskemiseksi on esitetty useita empiirisiä kaavoja, jotka tyypillisesti toimivat vain tietyillä hiukkasen Reynoldsin luvun  $Re_p$  arvoilla. Esimerkiksi Sartor & Abbott (1975) ovat

esittäneet ilmanvastuskertoimelle kaavan hiukkaseen Reynoldsin luvuille välillä  $0,1 \leq Re_p \leq 5$  ja Friedlander (1977, s. 105) välillä  $5 \leq Re_p \leq 1000$ .

Hiukkaseen kohdistuva ilmanvastus voidaan empiiristen sovitteiden lisäksi ratkaista Navier-Stokesin yhtälöistä kokoonpuristumattomalle virtaukselle. Kun virtausta hiukkaseen ympärillä voidaan pitää laminaarisena, Navier-Stokesin yhtälöiden inertiaalivoimien termi voidaan jättää huomiotta ja yhtälöiden muoto yksinkertaistuu huomattavasti. Tällöin ollaan niin sanotulla Stokesin alueella ja hiukkaseen kohdistuva ilmanvastus voidaan ilmoittaa hiukkaseen nopeuden  $v$  ja mekaanisen liikkuvuuden  $B$  osamääränä:

$$F_{drag} = \frac{v}{B} = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c}, \quad (3)$$

Yhtälön 3 avulla laskettuna ilmanvastuksen virhe on alle 1 % kun  $Re_p \leq 0,1$  ja alle 10 % kun  $Re_p \leq 1$  (Kulkarni et al. 2011b). Yhtälöissä 2 ja 3 esiintyvä Cunninghamin liukukorjauskerroin voidaan esittää muodossa

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left[ 2,34 + 1,05 * \exp(-0,39 \frac{d_p}{\lambda}) \right], \quad (4)$$

jossa  $\lambda$  on kaasumolekyylien keskimääräinen vapaa matka (mean free path) ja  $d_p$  hiukkaseen halkaisija (Hinds 1999, s. 49). Useimmiten sähköisten mittauksien yhteydessä esiintyvät hiukkasten  $Re_p$  -arvot ovat sen suuruusluokaltaan sellaisia, että oletus inertiaalivoimien merkityksettömyydestä on perusteltu ja voidaan varsin turvallisesti todeta oltavan Stokesin alueella.

## 2.2 Aerosolien sähköiset ominaisuudet

Varattuun hiukkaseen sähkökentässä kohdistuva sähköinen voima  $\vec{F}_E$  voidaan määritellä

$$\vec{F}_E = q\vec{E} = ne\vec{E}, \quad (5)$$

jossa  $q$  on hiukkaseen kokonaisvaraus,  $\vec{E}$  sähkökenttä,  $n$  hiukkaseen varausluku ja  $e$  alkeisvaraus (Hinds 1999, s. 318). Kun ympäröivän kaasun suhteen levossa oleva varattu hiukkanen joutuu sähkökenttään, siihen kohdistuu sähköinen voima, joka saa hiukkaseen kiihtyvään liikkeeseen. Kiihtyvään hiukkaseen vaikuttavat lisäksi gravitaatio sekä hiukkaseen kohdistuva ilmanvastus. Tyypillisissä sovelluksissa gravitaatio on oleellisesti sähköistä voimaa heikompi ja gravitaation vaikutus voidaan jättää huomiotta. Kun hiukkaseen nopeus kaasun suhteen kasvaa sähköisen voiman vaikutuksesta myös nopeudesta riippuva ilmanvastus  $F_{drag}$  kasvaa. Koska sähköinen voima  $F_e$  ei riipu nopeudesta, saavutetaan tasapainotilanne, jossa sähköinen voima ja ilmanvastus ovat yhtä

suuret mutta vastakkaissuuntaiset ja hiukkanen etenee vakionopeudella. Virtauksen ollessa laminaarinen hiukkasen suhteen ollaan Stokesin alueella ja voidaan kirjoittaa

$$F_E = F_d \xrightarrow{Re_p \ll 1} neE = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c} \Leftrightarrow v = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_p} E = neBE = ZE \Rightarrow Z = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_p}, \quad (6)$$

jossa  $Z$  on hiukkasen sähköinen liikkuvuus (Kulkarni et al. 2011b). Kun hiukkasen sähköinen liikkuvuus tunnetaan, voidaan helposti laskea hiukkasen saavuttama nopeus tietyn suuruudessa sähkökentässä. Mikäli hiukkasen nopeus on niin suuri, että virtaus hiukkasen suhteen ei ole enää Stokesin alueella, sähköinen liikkuvuus on laskettava käyttäen esimerkiksi kaavaa 2 kaavan 3 sijasta.

Aerosolihiukkasen sähköisiin ominaisuuksiin kuten liikkuvuuteen vaikuttaa oleellisesti hiukkasen varausluku  $n$ . Todennäköisyys sille, että luonnossa esiintyvä aerosolihiukkanen olisi täysin varaukseton on pieni, koska ilmassa olevista molekyyleistä syntyy jatkuvasti positiivisen ja negatiivisen ionin muodostamia ionipareja. Nämä ioniparit syntyvät pääasiassa kosmisen ja radioaktiivisen säteilyn vaikutuksesta syntymisnopeuden ollessa suuruusluokkaa 10 ioniparia sekunnissa kuutiosenttimetrissä ilmaa. Syntyneet ionit poistuvat joko rekombinoitumalla toistensa kanssa tai kiinnittymällä ilmassa oleviin aerosolihiukkasiin. Tämän tasapainotilaan hakeutuvan ioniparien syntymis- ja poistumisprosessin seurauksena 1 cm<sup>3</sup> ilmaa sisältää tyypillisesti 100 – 5000 ionia (Hinds 1999, s. 307). Näiden ilmassa luontaisesti olevien ionien vaikutuksesta alunperin neutraali aerosolihiukkanen varautuu ionien törmätessä hiukkaseen. Jos puolestaan aerosolihiukkasen alkuperäinen varaus on suuri, se vetää puoleensa vastakkaisen varauksen omaavia ioneja, jotka pienentävät hiukkasen varausta. Edellä kuvattujen prosessien vuoksi aerosolin varausjakauma pyrkii kohti tasapainovarausjakaumaa – nopeus, jolla tasapainovarausjakauma saavutetaan riippuu pääasiallisesti bipolaaristen ionien konsentraatiosta (Hinds 1999, s. 335). Todennäköisyys sille, että tasapainovarausjakauman saavuttaneen hiukkasen varausluku on  $n$  voidaan laskea kaavalla

$$P_n(d_p, n) = \frac{N_n}{N_{tot}} = 10^{[\sum_{i=0}^5 a_i(n)(\log_{10} d_p)]}, \quad (7)$$

jossa  $N_n$  on varausluvun  $n$  omaavien hiukkasten lukumääräkonsentraatio,  $N_{tot}$  hiukkasten kokonaiskonsentraatio ja  $a_i$  kokoelma Wiedensohlerin (1988) määrittämiä empiirisiä vakioita.

Varatun aerosolihiukkasen lisäksi jopa neutraali hiukkanen ( $n = 0$ ) voi ajoittain käyttäytyä kuin se olisi varautunut. Tämä on mahdollista niin sanottujen kuvavarausten (image charges) vaikutuksesta. Neutraalin hiukkasen joutuessa varatun hiukkasen lähelle, varatun hiukkasen sähkökenttä indusoi neutraaliin hiukkaseen kuvavarausten, jonka johdosta hiukkasten välille syntyy sähköinen vetovoima. Samoin varatun hiukkasen

ollessa neutraalin pinnan lähellä pintaan voi indusoida kuvavaraus, jonka vaikutuksesta neutraali pinta vetää varattua hiukkasta puoleensa (Seville et al. 1997, s. 122). Useimmiten kuvavarauksen vaikutus aerosolihiukkasiin on melko pieni ja hankalasti kvantifioitavissa, minkä vuoksi se yleensä jätetäänkin huomiotta laskujen yksinkertaistamiseksi.

Alunperin neutraali aerosolihiukkanen alkaa varautua sähköisesti, kun se altistetaan ioneille. Varautumisen lopputulokseen vaikuttaa oleellisesti varautumistilanteessa olevien ionien polariteetti. Kun varaustilanteessa on läsnä likimain yhtä paljon sekä negatiivisia että positiivisia ioneja varautumisesta voidaan puhua bipolaarisena. Tällöin hiukkasten varausjakauma pyrkii kohti kaavan 7 mukaista tasapainovarausjakaumaa. Unipolaarisessa varautumisessa sen sijaan on läsnä vain tietyn polariteetin omaavia ioneja. Tällöin hiukkasten varausjakauma ei pyri kohti tasapainojakaumaa: tasapainovarausjakauman sijasta hiukkasille muodostuu tilanteesta riippuen huomattavan suuri negatiivinen tai positiivinen varaus.

On olemassa kaksi eri perusmekanismia, jotka säätelevät hiukkasen varautumista – diffuusio- ja kenttävarautuminen. Diffuusiovarautumisessa ionit törmäävät diffuusion vaikutuksesta hiukkasen pintaan, mikä aiheuttaa hiukkasen varaustilan muutoksen. Kenttävarautumisessa sen sijaan ulkoisen sähkökentän aiheuttama ionien liike aerosolihiukkasten suhteen johtaa ionien ja hiukkasten törmäyksiin. Hyvin usein todellinen tilanne on yhdistelmä näitä kahta eri mekanismia.

Unipolaariselle diffuusiovarautumiselle on kehitetty useita teorioita, jotka tyypillisesti vaativat matemaattisesti edistyneitä ratkaisumenetelmiä (Fuchs 1963, Hoppel & Frick 1986). Unipolaarisen diffuusiovarautumisen neutraalille hiukkaselle aiheuttamalle keskimääräiselle varausluvun suuruudelle  $|\bar{n}|$  voidaan laskea arvio käyttämällä Whiten (1951) yhtälöä

$$|\bar{n}| = \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2} \ln \left( 1 + \frac{\bar{c}_i d_p e^2 N_i t}{8\epsilon_0 kT} \right), \quad (8)$$

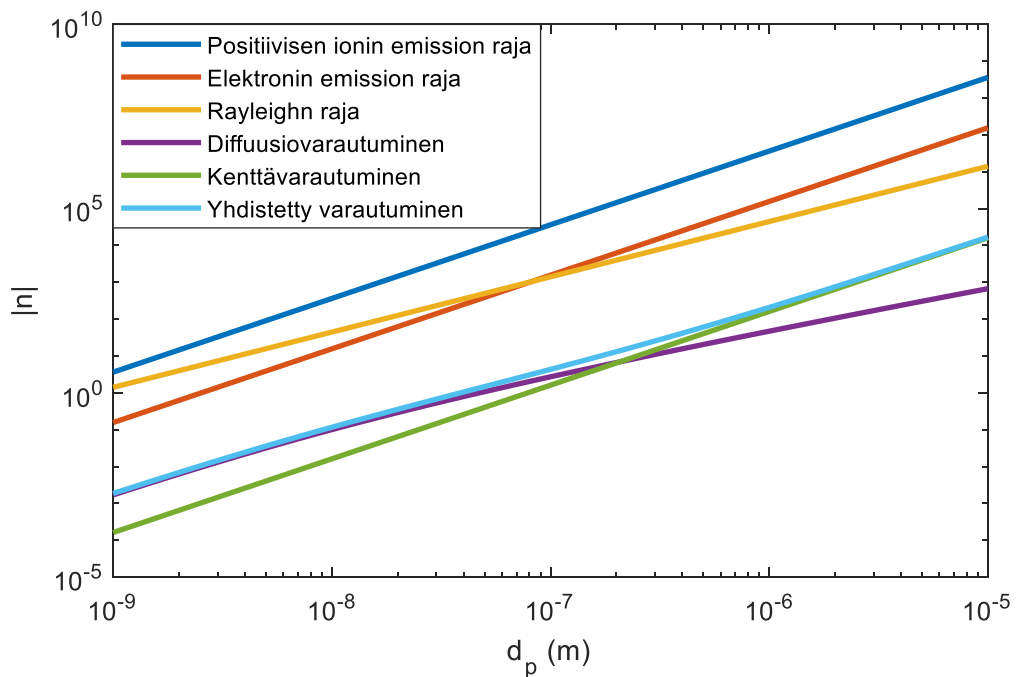
jossa  $\epsilon_0$  on tyhjiön permittiivisyys,  $k$  Boltzmannin vakio,  $T$  lämpötila,  $\bar{c}_i$  ionien termien keskiarvonopeus,  $N_i$  ionien lukumääräkonsentraatio ja  $t$  aika, jonka hiukkanen on altistettuna ioneille (Flagan 2011). Kaavassa 8 esiintyvä ionien termien nopeus riippuu ionien liikkuvuudesta ja massasta, jotka puolestaan riippuvat kaasun ja siinä esiintyvien höyryjen ominaisuuksista – luultavasti tämän vuoksi kirjallisuudessa esiintyvät ionien ominaisuuksien kokeellisesti mitatut arvot poikkeavat toisistaan huomattavan paljon (Dhaniyala et al. 2011). Kaava 8 ei myöskään sisällä muuttujia, jotka olisivat hiukkasmateriaalista riippuvaisia, mistä usein virheellisesti päätellään diffuusiovarautumisen olevan materiaaliiriippumaton. Todellisuudessa diffuusiovarautumisessa hiukkasen dielektrinen vakio vaikuttaa kuvavarautumisen suuruuteen siten, että korkean dielektrisen vakion omaavan materiaalin

kuvavarautuminen ja sitä kautta todellinenkin varautuminen on voimakkaampaa (Dhaniyala et al. 2011).

Unipolaarisessa kenttävarautumisessa ulkoisen sähkökentän voimakkuus vaikuttaa ionien ja aerosolihiukkasten törmäystodennäköisyyteen. Kenttävarautumisen vaikutusta alun perin neutraalin hiukkasen varautumiseen voidaan arvioida kaavalla

$$|\bar{n}| = \left( \frac{3\epsilon_r}{\epsilon_r + 2} \right) \left( \frac{E d_p^2}{4k_e e} \right) ((\pi k_e e Z_i N_i t)^{-1} + 1)^{-1}, \quad (9)$$

jossa  $\epsilon_r$  on hiukkasen suhteellinen permittiivisyys,  $k_e$  on Coulombin vakio,  $E$  sähkökentän voimakkuus kaukana hiukkasesta ja  $Z_i$  ionien liikkuvuus (Flagan 2011). Kaavasta 9 voidaan päätellä, että hiukkasen suhteellinen permittiivisyys vaikuttaa hiukkasen varauslukuun kertoimella 1 - 3, kun suhteellinen permittiivisyys saa arvoja välillä 1 -  $\infty$ . Käytännössä tilanteita, joissa hiukkasten varautumiseen vaikuttaisi pelkästään kenttävarautuminen ei ole, koska kenttävarautumisen kanssa tapahtuu aina samanaikaisesti myös diffuusiovarautumista. Kuitenkin hiukkasten koko vaikuttaa merkittävästi kenttä- ja diffuusiovarautumisen tuottamien varauksien keskinäiseen suuruuteen siten, että hiukkaskoon kasvaessa kenttävarautumisen suhteellinen osuus kasvaa huomattavan paljon (ks. kuva 1) (Hinds 1999, s. 323-331).



**Kuva 1:** Hiukkasen varausluvun rajat sekä diffuusiovarautumisen, kenttävarautumisen ja yhdistetyn varautumisen tuottamat keskimääräiset varausluvut, kun  $\gamma = 0,073 \text{ N/m}$ ,  $N_i t = 10^{13} \text{ s/m}^3$ ,  $E = 500 \text{ kV/m}$  ja  $\epsilon = 5,1$ . (mukaillen Hinds 1999, s. 334)

Aerosolihiukkasen varausluvulle  $n$  on olemassa raja, jonka jälkeen hiukkasen varausta ei voida lisätä. Negatiivisesti varatulle kiinteälle hiukkaselle tämä raja tulee vastaan, kun



elektronien synnyttämän kentän voimakkuus on riittävä elektronien spontaaniin emissioon hiukkasen pinnalta. Positiivisesti varatulle kiinteälle hiukkaselle mekanismi on samankaltainen – emittoitu hiukkanen on elektronin sijasta positiivisesti varattu ioni. Pyöreälle kiinteälle hiukkaselle tämä varatun hiukkasen emittoimiseen tarvittava varausluku  $n_l$  voidaan laskea

$$n_l = \frac{d_p^2 E_l}{4k_e e}, \quad (10)$$

jossa  $E_l$  varatun hiukkasen emissioon tarvittava sähkökentän voimakkuus (elektroneille  $E_l = 9,0 \cdot 10^8$  V/m ja positiivisille ioneille  $E_l = 2,1 \cdot 10^{10}$  V/m) (Hinds 1999, s. 333). Mikäli hiukkanen on nestemäinen, tulee edellä esitellyn rajan lisäksi huomioida, onko hiukkasen sähköisten varausten aiheuttama repulsiivoima suurempi kuin nestemäistä hiukkasta koossa pitävä pintajännitys (Rayleighn raja) (ks. kuva 1). Jos näin on, hiukkanen ei pysy koossa vaan hajoaa pienemmiksi hiukkasiksi. Rayleighn raja voidaan laskea

$$n_l = \sqrt{\frac{2\pi\gamma d_p^3}{k_e e^2}}, \quad (11)$$

jossa  $\gamma$  on sen nesteen pintajännitys, josta hiukkanen koostuu. (Hinds 1999, s. 334)

## 2.3 Muita aerosolihiukkasiin vaikuttavia ilmiöitä

Sähköiseen detektioon perustuvissa hiukkasmittalaitteissa täytyy huomioida usein myös hiukkasten ei-sähköisiä ominaisuuksia. Nämä ominaisuudet voidaan nähdä kahdella eri tavalla suunniteltaessa hiukkasmittalaitetta – joko mittausta häiritsevänä asiana, jonka vaikutus tulee tuntea tarkasti ja kompensoida pois tai vaihtoehtoisesti ilmiöinä, jotka mahdollistavat erilaisia mittausperiaatteita.

Kohdatessaan esteen ilmvirta kiertää sen. Sen sijaan aerosolihiukkasilla on nollasta eroava inertia ja ilmavirran kaartuessa hiukkasen liikerata eroaa virtauskentän mukaisista virtaviivoista. Riippuen virtauksen, esteen ja hiukkasen ominaisuuksista aerosolihiukkanen saattaa osua esteeseen. Tällöin hiukkanen lähes poikkeuksetta tarttuu kiinni pintaan. Hiukkanen voi osua esteeseen kahdella eri mekanismilla: impaktiolla tai interseptiolla. Impaktiossa hiukkanen törmää esteeseen - hiukkasen liikerata on sellainen, että hiukkasen koosta riippumatta liikerata risteää esteen kanssa. Interseptiossa puolestaan hiukkasen liikerata kulkisi hyvin läheltä estettä mutta hiukkasen nollasta poikkeavan halkaisijan vuoksi hiukkanen osuu esteeseen. Hiukkasen käyttäytymistä esteen suhteen kuvataan usein Stokesin luvulla  $Stk$ , joka on hiukkasen pysähtymismatkan  $s$  ja esteen karakteristisen mitan  $d_c$  suhde. Stokesin luku laminaariselle virtaukselle voidaan laskea

$$Stk = \frac{s}{d_c} = \frac{\tau v_0}{d_c} = \frac{m B v_0}{d_c} = \frac{\rho_p d_p^2 C_c v_0}{18 \eta d_c}, \quad Re_p < 1, \quad (12)$$

jossa  $v_0$  on hiukkasen alkunopeus,  $\tau$  relaksaatioaika,  $m$  massa ja  $\rho_p$  tiheys. Jos  $Stk \gg 1$ , hiukkaset törmäävät esteeseen. Kun  $Stk \ll 1$ , hiukkaset kiertävät esteen osumatta siihen. (Hinds 1999, s. 119-121)

Aerosolihiukkasten käyttäytymiseen vaikuttaa Brownin liike: kaasumolekyylit törmäilevät hiukkaseen satunnaisesti ja saavat myös hiukkasen satunnaiseen liikkeeseen. Tämän satunnaisen liikkeen seurauksena hiukkanen saattaa osua pintaan ja jäädä siihen kiinni – tapahtuu niin sanottu diffuusiohäviö. Diffuusion vaikutusta tietyille hiukkaskoolle kuvataan diffuusiokerroimen  $D$  avulla. Diffuusiokerroin aerosolihiukkaselle (Hinds 1999, s. 152-153) voidaan laskea

$$D = kTB = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p}. \quad (13)$$

Diffuusiohäviöiden suuruudelle erilaisissa tilanteissa on kehitetty useita semiempiirisiä yhtälöitä. Esimerkiksi diffuusiohäviö pyöreässä putkessa voidaan laskea

$$P = \frac{n_{out}}{n_{in}} = \begin{cases} 1 - 5,50\mu^{\frac{2}{3}} + 3,77\mu, & \mu < 0,009 \\ 0,819 * \exp(-11,5\mu) + 0,0975 * \exp(-70,1\mu), & \mu \geq 0,009 \end{cases}, \mu = \frac{DL}{\dot{V}}, \quad (14)$$

jossa  $P$  on hiukkasten läpäisy,  $n_{in}$  ja  $n_{out}$  putkeen sisään ja putkesta ulos tulevien hiukkasten lukumäärä,  $L$  putken pituus ja  $\dot{V}$  tilavuusvirtaus putken läpi (Hinds 1999, s. 163). Kaavoista 13 ja 14 voidaan nähdä, että diffuusiohäviöiden merkitys kasvaa oleellisesti hiukkaskoon pienentyessä.

## 2.4 Hiukkasten varaaminen ja ionien tuottaminen

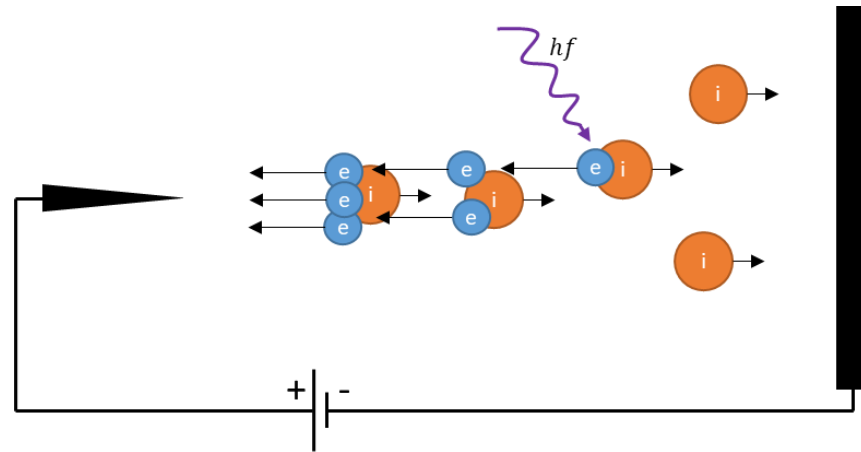
Aerosolihiukkaset varautuvat sähköisesti ilmassa olevien ionien törmätessä ja takertuessa hiukkasiin. Sähköiseen detektioon perustuvissa mittalaitteissa mitataan varatuista aerosolihiukkasista syntyvää sähkövirtaa. Jotta tämä sähkövirta olisi suuri ja helposti mitattavissa, hiukkasten varausluvun tai hiukkasten lukumäärän tulee olla suuri. Luonnossa esiintyvät ionien syntymismekanismit tuottavat pienehköjä konsentraatioita bipolaarisia ioneita. Näiden bipolaaristen ionien hiukkasille tuottama nettovaraus ei tyypillisissä tilanteissa ole riittävän suuri, jotta varattujen hiukkasten synnyttämä sähkövirta pystyttäisiin helposti mittaamaan.

Koronapurkaus on ilmiö, joka tuottaa suuren konsentraation unipolaarisia ioneja. Tyypillisesti tämä ionien konsentraatio on luokkaa  $10^6$ - $10^9$  cm<sup>-3</sup> (Hinds 1999, s. 332-333). Suuri unipolaaristen ionien konsentraatio mahdollistaa aerosolihiukkasten varaamisen siten, että varatuista aerosolihiukkasista syntyvä sähkövirta on mitattavissa. Tämän

vuoksi suurin osa aerosolihiukkasten sähköiseen detektioon perustuvista mittalaitteista käyttää aerosolihiukkasten varaamiseen unipolaarista koronavaraajaa.

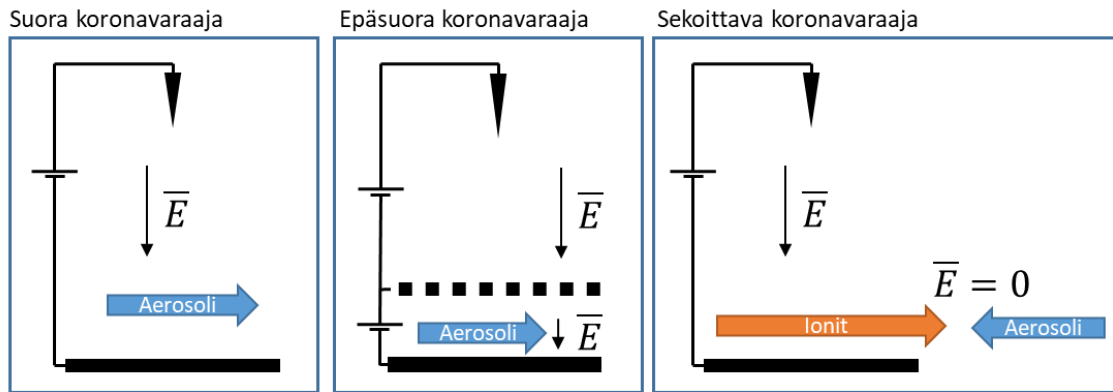
Koronapurkauksen synnyttämiseksi vaaditaan riittävän suuri epähomogeeninen sähkökenttä, joka voidaan synnyttää muodostamalla jännite-ero kahden elektrodin välille. Kun sähkökenttä on riittävän suuri, ilma muuttuu eristeestä sähköä johtavaksi. Jos sähkökenttä on homogeeninen, elektrodien välinen ilma muuttuu sähköä johtavaksi koko elektrodien väliseltä matkalta siten, että tapahtuu läpilyönti. Kun sähkökenttä on epähomogeeninen, ilma muuttuu sähköä johtavaksi vain alueilla, joilla sähkökenttä on riittävän suuri ja syntyy koronapurkaus. Epähomogeeninen sähkökenttä saadaan synnytettyä käyttämällä elektrodeina esimerkiksi neulaa ja tasoa (ks. kuva 2), jolloin kentän voimakkuus neulan kärjen läheisyydessä on huomattavan suuri tason pintaan nähden. (Hinds 1999, s. 331-333)

Kuvassa 2 on esitetty koronavaraajan toimintaperiaate. Koronapurkaus voi käynnistyä, kun koronavaraajan voimakkaaseen sähkökenttään päätyy vapaa elektroni. Tämä elektroni voi olla peräisin esimerkiksi luonnollisen säteilyn ionisoimasta kaasumolekyylistä. Tällöin kaasumolekyylistä syntyneet positiivinen ioni ja elektroni kiihtyvät sähkökentässä eri suuntiin. Sähkökentän voimakkuuden ja kiihtymismatkan ollessa riittävä elektroni voi saavuttaa nopeuden, jolloin se törmätessään ionisoimattomiin ilmamolekyyleihin pystyy ionisoimaan ne. Tämän ketjureaktion seurauksena voidaan havaita jatkuva koronapurkaus, jossa elektronit liikkuvat kohti positiivista elektrodia ja positiiviset ionit kohti negatiivista elektrodia - elektrodien välille syntyy ionien ja elektronien tuottama koronavirta. Koronaa voidaan kutsua positiiviseksi tai negatiiviseksi sen mukaan, kummassa potentiaalissa on se elektrodi, jonka pinnalla koronapurkaus tapahtuu. Positiivisessa koronassa ilmamolekyylien ionisoimisesta syntyneet positiiviset ionit mahdollistavat aerosolihiukkasten positiivisen varautumisen. Negatiivisessa koronassa sen sijaan elektronit hidastuessaan kiinnittyvät ilmamolekyyleihin synnyttäen negatiivisia ioneita, jotka puolestaan mahdollistavat aerosolihiukkasten negatiivisen varautumisen. Useimmiten aerosolimittalaitteissa käytetään positiivista koronaa, koska positiivisen koronapurkauksen sivutuotteena syntyvän haitallisen otsonin määrä on noin yhden kertaluokan pienempi kuin negatiivisessa koronassa. (Hinds 1999, s. 331-333)



**Kuva 2:** Positiivisen unipolaarisen koronavaraajan toimintaperiaate. Elektronit ja ionit kiihtyvät eri suuntiin varaajan muodostamassa sähkökentässä. Sähkökentän suuruuden ollessa riittävä, elektronit voivat saavuttaa nopeuden, joka on riittävä ionisoimaan ilmamolekyylin elektronin törmätessä siihen. Ilmamolekyylien ionisoituessa syntyy uusia vapaita elektroneja, jotka pitävät ketjureaktiota yllä. Ketjureaktio voi käynnistyä vapaan elektronin joutuessa sähkökenttään. Tämä elektroni voi olla peräisin esimerkiksi suurienergisien fotonin ( $hf$ ) ionisoimasta ilmamolekyylistä.

Aerosolihiukkasten varaamiseksi koronapurkauksessa syntyneet ionit on saatava samaan tilaan aerosolihiukkasten kanssa, mikä voidaan toteuttaa ainakin kolmella eri tavalla. Näitä eri tapoja tuoda koronavaraajan tuottamat ionit ja aerosolihiukkaset samaan tilaan onkin käytetty perusteena luokitteltaessa koronavaraajia suoriin, epäsuoriin ja sekoittaviin varaajiin (ks. kuva 3). Näistä suora koronavaraaja on yksinkertaisin: siinä aerosolihiukkaset sisältävä ilmavirtaus tuodaan suoraan koronapurkauksen elektrodien väliin. Suorassa koronavaraajassa hiukkaset altistuvat suurelle sähkökentälle, mikä saattaa johtaa helposti etenkin pienten hiukkasten sähköisiin häviöihin. Epäsuorassa positiivisessa koronavaraajassa koronapurkauksen maaelektrodi muodostuu verkosta, jonka lävitse osa syntyneistä positiivisista ioneista pääsee. Verkon toisella puolella on kolmas elektrodi, joka on hieman koronapurkauksen maaelektrodia alemmassa potentiaalissa: positiiviset ionit ajautuvat kohti tätä elektrodia. Aerosolihiukkaset tuodaan ilmavirran mukana tähän tilaan, jossa varautuminen tapahtuu huomattavasti suoraan koronavaraajaa pienemmässä sähkökentässä. Sekoittavassa varaajassa puolestaan koronapurkauksen tuottamat ionit kuljetetaan ilmavirran mukana pois elektrodien väliseltä alueelta. Tämän jälkeen ioneja sisältävä ilmavirta sekoitetaan aerosolihiukkasia sisältävän ilmavirran kanssa, jolloin hiukkasten varautumisalueella ei ole sähkökenttää. Koska varautumisalueella ei ole sähkökenttää, sähköiset häviöt ovat pienimmillään sekoittavassa varaajassa ja varautuminen on lähimpänä puhdasta diffuusiovarautumista. (Dhaniyala et al. 2011)



**Kuva 3:** Suoran, epäsuoran ja sekoittavan koronavaraajan toimintaperiaatteet.

Varaamisen jälkeen aerosolihiukkasten varauksien muodostama sähkövirta mitataan. Jotta koronapurkauksessa syntyneet ja aerosolihiukkasiin takertumattomat ionit eivät päätyisi ilmavirran mukana häiritsemään aerosolihiukkasten virran mittausta, nämä ionit täytyy poistaa käyttämällä ioniloukkuja (ion trap). Ioniloukku on yksinkertaisimmillaan ionien varaukseen nähden vastakkaisessa potentiaalissa oleva elektrodi, johon ionit ajautuvat sähkökentän vaikutuksesta. Koska ionien sähköinen liikkuvuus on tyypillisesti merkittävästi suurempi kuin varattujen aerosolihiukkasten, ioniloukun jännite voidaan valita siten, että vain ionit päätyvät ioniloukkuun.

Aerosolimittalaitteiden toiminnan kannalta koronavaraajan tärkein ominaisuus on ulkoinen varaustehokkuus  $E_{ch}$ . Ulkoisen varaustehokkuuden on oltava riittävän suuri, jotta haluttu hiukkaskonsentraatio tuottaa mitattavissa olevan sähkövirran. Lisäksi jos tästä sähkövirrasta halutaan päätellä hiukkasten lukumäärä- tai massakonsentraatio, on tiedettävä, mikä on varaajan vaikutus mitattavaan aerosoliin. Ulkoinen varaustehokkuus voidaan määrittellä

$$E_{ch}(d_p) = P_{ch}(d_p)\bar{n}(d_p), \quad (15)$$

jossa  $P_{ch}$  on hiukkasten läpäisy varaajan lävitse ja  $\bar{n}$  keskimääräinen varaajan läpi päässeiden hiukkasten varausluku (Rostedt 2018, s. 7). Ulkoisen varaustehokkuuden lisäksi varaajalle voidaan ilmoittaa sisäinen varaustehokkuus, joka on varaajan hiukkasille tuottama keskimääräinen varausluku ilman varaajan aiheuttamia hiukcashäviöitä. Tässä työssä varaustehokkuudella viitataan ulkoiseen varaustehokkuuteen.

Varaajan läpäisseiden hiukkasten varausluku  $\bar{n}$  muodostuu diffuusio- ja kenttävarautumisen yhteisvaikutuksesta (ks. kaavat 8 ja 9). Käytännössä hiukkasten keskimääräinen varausluku pystytään harvoin laskemaan kaavojen 8 ja 9 avulla, koska kaavojen tarkkuus ei ole riittävä ja ionien konsentraatio, sähkökenttä ja hiukkasten kulkureitit varaajassa ovat vaikeasti määritettävissä. Kuitenkin diffuusio- ja kenttävarautumisen kaavoista voidaan havaita, että eniten keskimääräiseen

varaustehokkuuteen vaikuttaa  $N_i t$  -tulo. Tyypillisissä varaajissa viipymäaika  $t$  on vakio, joka riippuu virtausnopeudesta ja varaajan tilavuudesta. Näin ollen tärkeimmäksi varauslukuun vaikuttavaksi tekijäksi jää ionien konsentraatio  $N_i$ . Kaavojen 8 ja 9 perusteella voisi päätellä, että  $N_i t$ -tulon kasvattaminen lisää aina varaajan varaustehokkuutta. Käytännössä kuitenkin  $N_i t$ -tulon kasvaessa myös hiukkasten sähköiset häviöt varaajassa lisääntyvät. Tämän vuoksi varaustehokkuuden kannalta optimaalinen  $N_i t$ -tulo on usein suuruusluokkaa  $10^7$  s/cm<sup>3</sup> (Intra & Tippayawong 2011, Rostedt 2018, s. 13, Davison et al. 1985). Ionien konsentraatio koronavarajassa voi muuttua esimerkiksi elektrodien kulumisen tai kaasun ominaisuuksien muuttumisen vuoksi. Jotta ionien konsentraatio varaajassa pysyisi vakiona, koronavarajaa ei yleensä käytetä vakiojännitteellä – sen sijaan ionien ja elektronien muodostamaa koronavirtaa mitataan ja se pyritään vakioimaan säätämällä varaajan jännitettä (Dhaniyala et al. 2011). Hiukkasten läpäisyyn  $P_{ch}$  puolestaan vaikuttavat eniten hiukkasten sähköiset sekä diffuusio- ja inertiaalihäviöt varaajassa. Näiden häviöiden suuruus tietylle varaajalle ja virtausnopeudelle on likimain vakio, mikäli koronavarajan jännitteen säätämisellä koronavirran vakioimiseksi ei ole merkittävää vaikutusta sähköisiin häviöihin.

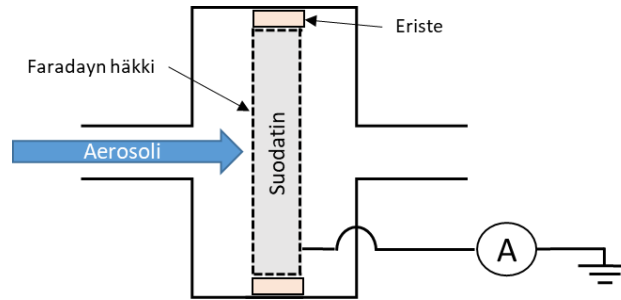
Koska koronavarajan varaustehokkuuden teoreettinen määrittäminen on haastavaa, käytännöllisin tapa kuvata varaajan varaustehokkuutta on käyttää kokeellisesti määritettyä sovitefunktiota. Usein koronavarajan sovitefunktiolle käytetään muotoa

$$E_{ch} = a d_p^x, \quad (16)$$

jossa  $a$  ja  $x$  ovat kokeellisesti määritettyjä vakioita (Rostedt 2018, s. 12). Kirjallisuudessa esitellyillä varaajilla  $x$  on tyypillisesti välillä 1 – 2 (Dhaniyala et al. 2011). Yleensä potenssin  $x$  arvo on sitä pienempi, mitä lähempänä puhdasta diffuusiovarautumista varaustilanne on. Vastaavasti varaajatyypit, joilla kenttävarautumisen suuruus on merkittävä, saavat korkeampia potenssin  $x$  arvoja.

## 2.5 Varattujen hiukkasten detektointi

Aerosolihiukkasten sähköiseen detektioon perustuvat menetelmät voidaan jakaa kahteen luokkaan sen mukaan, onko mittaus keräävä vai ei-keräävä. Keräävässä mittauksessa varatut hiukkaset jäävät mittalaitteen sisään, jolloin niiden synnyttämä sähkövirta mitataan. Sen sijaan ei-keräävässä mittauksessa hiukkasten varaus mitataan siten, että hiukkaset eivät jää mittalaitteen sisään vaan läpäisevät laitteen.



**Kuva 4:** Faradayn kupin periaatepiirros.

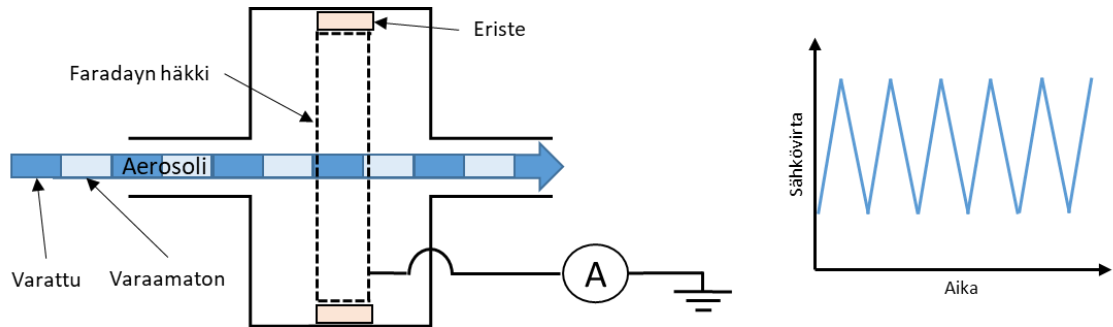
Yleisin keräävää mittausta hyödyntävä detektiomenetelmä on Faradayn kuppi (ks. kuva 4). Faradayn kupin sisällä on sähkömagneettisilta häiriöiltä suojattu ja muusta rungosta eristetty sähköä johtava Faradayn häkki. Faradayn häkin sisällä on puolestaan suodatin, johon varatut aerosolihiukkaset jäävät ilmavirran läpäistessä suodattimen. Häkki on kytketty maahan herkän virtamittarin (elektrometri) kautta, joka pystyy mittaamaan hyvin pieniä, n. 1 fA suuruisia sähkövirtoja. Kun varattu hiukkanen päätyy häkin sisään, häkkiin indusoituu Gaussin lain mukaisesti saman suuruinen mutta vastakkaismerkkinen varaus, jonka synnyttämä sähkökenttä kumoaa täsmälleen hiukkasen synnyttämän sähkökentän häkin ulkopuolella. Koska häkki on kytketty virtamittarin kautta maahan, häkkiin indusoituvan varauksen on kuljettava virtamittarin lävitse, jotta häkki pysyisi edelleen maapotentiaalissa. Tämän vuoksi virtamittarin näyttämä sähkövirta on saman suuruinen kuin Faradayn häkkiin suodattimelle päätyvien hiukkasien varauksista syntyvä sähkövirta. Tälle sähkövirralle  $I$  voidaan muodostaa yhtälö

$$I = \frac{dQ}{dt} = e \frac{dn_e(t)}{dt}, \quad (17)$$

jossa  $Q$  on kupin sisään jääneiden hiukkasten kokonaisvaraus,  $n_e(t)$  alkeisvarauksien lukumäärä ja  $t$  aika. Faradayn kupin toimintaperiaatetta voidaan hyödyntää hiukkasten detektointiin myös korvaamalla suodatin jollain toisella hiukkasia keräävällä mekanismilla. Suodattimen sijasta kuvan 4 kaltaiseen Faradayn häkkiin voidaan sijoittaa esimerkiksi diffuusiopatteri (Fierz et al. 2002) tai impaktori (Juuti et al. 2016). Myös tällöin mitattava virta muodostuu yhtälön 17 mukaisesti Faradayn häkkiin jääneistä varatuista hiukkasista.

Yhtälöstä 17 voidaan havaita, että Faradayn kupin kaltaisella järjestelyllä voidaan mitata hiukkasten sähkövarausta myös ilman, että hiukkaset jäävät kupin sisäpuolelle. Tätä ei-keräävää detektiomenetelmää kutsutaan indusoituvien virtojen menetelmäksi (Fierz et al. 2014). Indusoituvien virtojen menetelmässä suodatin poistetaan Faradayn häkin sisältä, jolloin varatut hiukkaset läpäisevät häkin. Myös tällöin häkin sisällä olevan kokonaisvarauksen muutos indusoi häkkiin varauksen ja synnyttää mitattavissa olevan sähkövirran. Jotta tämä mittauseriaate toimisi myös silloin, kun mitattavan aerosolin ominaisuudet eivät muutu, on kokonaisvarauksen muuttuminen varmistettava jollain muulla keinolla. Näitä keinoja ovat ainakin koronavaraajan päälle ja pois kytkeminen,

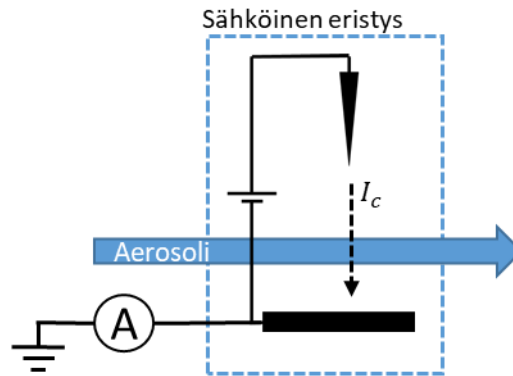
virtausnopeuden vaihtelu (vaikuttaa varaajan  $N_i t$ -tuloon) sekä hiukkasten jaksottainen poistaminen ilmvirrasta hyödyntäen ioniloukkua. Näin saadaan oskilloiva signaali, jonka amplitudista voidaan laskea hiukkasten kokonaisvaraus. Kuvassa 5 on havainnollistettuna menetelmän toimintaperiaate, kun kokonaisvarauksen jatkuva muuttuminen on toteutettu kytkemällä koronavaraajaa jaksottain päälle ja pois. (Fierz et al. 2014)



**Kuva 5:** Indusoituvien virtojen menetelmän toimintaperiaate. Kun aerosoli varataan jaksottain kytkemällä koronavaraajaa päälle ja pois, virtamittariin samalla taajuudella oskilloiva sähkövirta, jonka amplitudista voidaan laskea hiukkasten kokonaisvaraus.

Indusoituvien virtojen menetelmällä on muutamia etuja perinteiseen Faradayn kuppiin nähden. Koska menetelmä on ei keräävä, mittalaitetta täytyy puhdistaa harvemmin. Suodattimen poistaminen vähentää painehäviöitä, minkä ansiosta ilmvirtauksen tuottamiseen tarvitaan vähemmän energiaa. Lisäksi virtamittauksen offset –virta on merkityksetön, koska mittauksen kohteena on virtasignaalin amplitudi eikä absoluuttinen arvo kuten perinteisessä Faradayn kupissa. Tämä tekee offset-virran kompensoimisesta tarpeetonta, mikä mahdollistaa esimerkiksi lyhyemmät stabiloitumisajat mittalaitteelle. Indusoituvien virtojen menetelmä eroaa perinteisestä Faradayn kupista myös siten, että sen avulla voidaan mitata ainoastaan hiukkasten varaajassa saama varaus hiukkasten kokonaisvarauksen sijaan. Jos aerosoli on merkittävästi varautunut jo ennen koronavaraajaa, Faradayn kupilla ja indusoituvien virtojen menetelmällä saatava mittaustulos eroavat toisistaan. Käytännössä useimmissa mittaustilanteissa mitattava aerosoli ei ole niin korkeasti varautunut, että tällä erolla olisi oleellista merkitystä. Indusoituvien virtojen menetelmän heikkoudeksi perinteiseen Faradayn kuppiin nähden voidaan laskea koronavaraajan tarkan pulssituksen tarve, mikä monimutkaistaa laitteen toimintaa. Lisäksi amplitudimittaus on vähemmän herkkä mitattaessa pieniä pitoisuuksia, koska amplitudimittaus tuottaa aina nollaa suuremman mittaustuloksen. (Fierz et al. 2014)





**Kuva 6:** Karkaavan varauksen tekniikan toimintaperiaate.

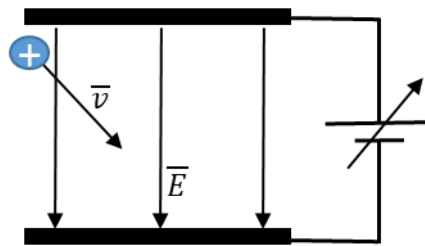
Karkaavan varauksen menetelmä (Escaping Charge Technique, ECT) on ei-keräävä menetelmä, jossa mitataan hiukkasten koronapurkauksesta pois kuljettamaa varausta. Kuvassa 6 on esitettyä karkaavan varauksen tekniikan toimintaperiaate. Koronavaraaja ja sen jännitelähde on sähköisesti eristetty ympäristöstään. Kun koronapurkauksen läpäisevässä ilmavirtauksessa ei ole aerosolihiukkasia, koronan tuottamat ionit päätyvät vastaelektrodille muodostaen koronavirran  $I_c$ . Tällöin koronavaraajan ja maan välisen virtamittarin lävitse ei kulje virtaa. Jos ilmavirtauksessa on aerosolihiukkasia, nämä varautuvat koronapurkauksessa ja ilmavirta kuljettaa varatut aerosolihiukkaset ulos koronapiiristä. Tällöin aerosolihiukkasten mukana karkaavan varauksen kompensoimiseksi koronavaraajan piiriin virtaa maasta virtamittarin kautta vastaava määrä varauksia. (Rostedt et al. 2009)

Samoin kuin muissa ei keräävissä menetelmissä karkaavan varauksen tekniikan etuna on vähäisempi mitattavan aerosolin kertyminen mittalaitteen sisälle ja näin ollen pidempi huoltoväli. On kuitenkin huomattava, että samoin kuin indusoituvien virtojen menetelmä, myös karkaavan varauksen tekniikka mittaa hiukkasten varaajassa saamaa varausta absoluuttisen varauksen sijasta.

## 2.6 Hiukkasten kokoluokittelu

Mitattaessa aerosolia sähköisesti pelkkä hiukkasten varauksen mittaaminen ei yleensä riitä haluttuun lopputulokseen eli lukumäärä- tai massakonsentraation pääsemiseksi, koska hiukkasten varautumiseen ja sitä kautta hiukkasista mitattuun sähkövirtaan vaikuttaa oleellisesti hiukkasten koko. Jotta mitattavien hiukkasten koosta saataisiin informaatiota, on sähköiseen detektioon perustuvassa anturissa usein muitakin funktionaalisia komponentteja kuin pelkkä varaaja ja hiukkasten varauksen mittausta. Nämä komponentit tyypillisesti toimivat siten, että ne muokkaavat aerosolin pitoisuutta hiukkaskoon funktiona – käytännössä tietty tunnettu osa aerosolihiukkasista deposoituu komponentin sisään. Tarpeen vaatiessa näihin komponentteihin voidaan liittää deposoituvien hiukkasten varauksista syntyvän sähkövirran mittausta.

Aerosolihiukkasten sähköisen liikkuvuuden riippuvuutta hiukkaskoosta voidaan hyödyntää hiukkasten kokoluokittelussa. Tätä ilmiötä hyödyntävää laitetta kutsutaan sähköiseksi liikkuvuusanalysaattoriksi (Flagan 1998). Kuvassa 7 on esitetty yksinkertaistettu nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattori (Jonassen 1970, Lehtimäki 1987). Nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattorilla viitataan analysaattoriin, jossa hiukkasten lähtö- ja tulopaikkaa analysaattoriin ei ole rajoitettu vaan hiukkaset tulevat levyjen väliin koko välin leveydeltä. Nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattoria voidaan nimittää myös sähkösuodattimeksi (Electrostatic Precipitator, ESP) (Flagan 1998, Marra et al. 2010). Sähköisessä liikkuvuusanalysaattorissa varatut aerosolihiukkaset tuodaan sähkökenttään, jossa hiukkaset nopeasti saavuttavat yhtälön 6 mukaisen terminaalinopeutensa kentän suuntaan. Hiukkasen kokonaisnopeus muodostuu virtauksen, sähköisen liikkuvuuden ja sähkökentän määräämän nopeuden yhteisvaikutuksesta. Mikäli hiukkasen sähköinen liikkuvuus on tiettyä rajakokoa suurempi, hiukkanen ei pääse liikkuvuusanalysaattorin läpi vaan ajautuu sähkökentän aiheuttaman voiman vaikutuksesta kiinni elektrodin pintaan. Säättämällä liikkuvuusanalysaattorin sähkökentän suuruutta liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioita  $P_{ma}(Z)$  voidaan muuttaa, mikä mahdollistaa hiukkaskokojakauman mittaamisen.



**Kuva 7:** Sähköisen liikkuvuusanalysaattorin periaatepiirros. Säättämällä sähkökentän suuruutta voidaan vaikuttaa liikkuvuusanalysaattorin läpi pääsevän hiukkaskokoon.

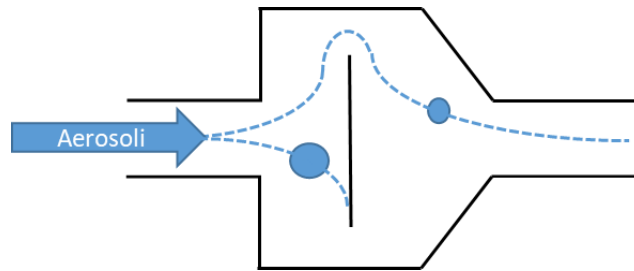
Usein aerosolimittauksissa käytetään toisen kertaluvun liikkuvuusanalysaattoria (Differential Mobility Analyzer, DMA), joka eroaa nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattorista siten, että siinä sekä hiukkasten sisään- että ulostulopaikka levyjen välissä on rajoitettu. Tällöin liikkuvuusanalysaattorin lävitse pääsee vain tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavia hiukkasia. Kuitenkin sähköiseen detektioon perustuvien anturien kohdalla nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattori on hyvin mielenkiintoinen ja käyttökelpoinen vaihtoehto, koska lähes jokaisesta koronavaraajaa hyödyntävästä aerosolimittalaitteesta löytyy ioniloukku, joka voidaan tulkita nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattoriksi. Nostamalla ioniloukun jännitettä saadaan ioniloukun lävitse pääsevän sähköisen liikkuvuuden rajakoko nousemaan sellaiseksi, että myös aerosolihiukkasten sähköinen liikkuvuus on riittävän suuri, jotta hiukkaset voivat jäädä loukkuun.

Aerosolihiukkasten inertia mahdollistaa hiukkasten kokoluokittelun. Yksi tyypillisimmistä hiukkasten inertiaa hyödyntävistä laitteista on impaktori (Marple &

Olson 2011). Impaktorissa aerosolihiukkaset sisältävä ilmavirta kohtaa esteen, jonka ilmavirta pääsee kiertämään (ks. kuva 8). Ilmavirran kiertäessä esteen osa hiukkasista jatkaa inertiansa vuoksi kohti estettä törmäten ja takertuen siihen. Impaktorin läpäisyfunktioita kutsutaan usein katkaisukäyräksi: ideaalisen impaktorin katkaisukäyrä on porraskäyrä, jossa katkaisukohdan Stokesin lukua isomman Stokesin luvun omaavat hiukkaset törmäävät esteeseen ja pienemmät ohittavat esteen. Todellisille impaktoreille katkaisukäyrä ei ole ideaalinen – näiden läpäisyfunktioita  $P_i$  voidaankin kuvata sovitteella

$$P_i = 1 - \left( 1 + \left( \frac{d_{pa50\%}}{d_{pa}} \right)^{2s'} \right)^{-1}, \quad (18)$$

jossa  $d_{pa}$  on hiukkasen aerodynaaminen koko,  $d_{pa50\%}$  koko, jossa 50 % hiukkasista läpäisee impaktorin ja  $s'$  katkaisukäyrän jyrkkyyttä kuvaava parametri (Dzubay & Hasan 1990). Impaktoreiden lisäksi on olemassa myös muita inertiaalista kokoluokittelua hyödyntäviä laitteita kuten sykloni ja virtuaali-impaktori (Marple & Olson 2011).



**Kuva 8:** Impaktorin toimintaperiaate. Pienet hiukkaset kiertävät esteen ilmavirran mukana kun taas suuret hiukkaset törmäävät esteeseen suuremman inertiansa vuoksi.

Aerosolihiukkasen diffuusioliikkeen suuruutta kuvaa hiukkasen diffuusiokerroin  $D$  (kaava 13). Koska hiukkaset ovat diffuusion vuoksi jatkuvassa satunnaisessa liikkeessä, on hiukkasilla taipumus törmätä ympäröiviin pintoihin. Tämän vuoksi kaikissa aerosolimittalaitteiden komponenteissa tapahtuu diffuusiöhäviöitä. Useimmiten diffuusiöhäviöt pyritään minimoimaan mutta niitä on mahdollista käyttää myös hiukkasten kokoluokitteluun ns. diffuusiopatterin avulla (Hinds 1999, s.165-168). Diffuusiopatterin yksinkertaisimmillaan komponentti, jonka lävitse ilma virtaa ja jossa on paljon pinta-alaa, johon hiukkaset voivat osua. Käytännössä tämä voidaan toteuttaa jakamalla yksi iso virtauskanava useampiin pieniin hyödyntäen esimerkiksi pienempiä putkia tai täyttämällä virtauskanava verkolla. Diffuusiopatterin läpäisyfunktio  $P_D$  on impaktoriin ja sykloniin nähden päinvastainen: diffuusiopatteriin deponoituvat pienet hiukkaset kun taas suuremmat läpäisevät diffuusiopatterin. On kuitenkin huomattava, että diffuusiopatterien läpäisykäyrät ovat huomattavasti tyypillisiä impaktoreiden katkaisukäyriä loivempia.

Edellä esiteltujen sähköiseen liikkuvuuteen, inertiaan sekä diffuusioon perustuvien kokoluokittelumentelmien lisäksi on olemassa muitakin hiukkasten

kokoluokittelumenetelmiä. Näitä ovat ainakin termoforeesiin, keskihakuvoimaan ja gravitaatioon perustuvat luokittelumenetelmät (Kulkarni et al. 2011a). Nämä kokoluokittelumenetelmät ovat harvinaisempia sähköiseen detektioon perustuvissa hiukkasantureissa, minkä vuoksi niiden esittely jätetäänkin tämän työn ulkopuolelle.

## 2.7 Detektioasteen vaste

Tässä työssä detektioasteella tarkoitetaan kappaleessa 2.5 kuvatus kaltaisia komponentteja, joiden avulla pystytään detektoimaan hiukkasten mukanaan kuljettamaa varausta. Detektioasteen vasteella tarkoitetaan funktiota, joka kuvaa detektioasteelta mitattavan sähkövirran suuruutta hiukkaskoon funktiona. Detektioasteita voi olla aerosolianturissa yksi tai useampi. Kun anturin detektioasteiden vasteet tiedetään, voidaan detektioasteiden mittaamista sähkövirroista sekä niiden suhteista päätellä mitattavan aerosolin ominaisuuksia.

Yksinkertainen sähköiseen detektioon perustuva aerosolianturi koostuu unipolaarisesta koronavaraajasta ja hiukkasten varauksen detektoivasta Faradayn kupista. Tämänkaltaisen anturin ainoalle detektioasteelle ja näin ollen koko anturin vasteelle  $R(d_p)$  voidaan kirjoittaa kaavojen 16 ja 17 avulla yhtälö

$$R(d_p) = E_{ch}e\dot{V} = P_{ch}\bar{n}e\dot{V} = ad_p^x e\dot{V}, \quad (19)$$

jossa  $\dot{V}$  on tilavuusvirtaus anturin lävitse. Vasteen  $R(d_p)$  avulla saadaan laskettua detektioasteen tuottama sähkövirta

$$I = \int_0^\infty \left( \frac{dN(d_p)}{d\log(d_p)} R(d_p) \right) d\log(d_p) = ae\dot{V} \int_0^\infty \left( \frac{dN(d_p)}{d\log(d_p)} d_p^x \right) d\log(d_p), \quad (20)$$

jossa  $\frac{dN(d_p)}{d\log(d_p)}$  on hiukkasten lukumääräjakauma. Koska useimmille antureille tilavuusvirtaus sekä varaajan varaustehokkuus on vakio, voidaan kaavojen 19 ja 20 avulla tulkita tämänkaltaisen yksinkertaisen anturin vasteen sekä detektioasteelta mitattavan sähkövirran olevan suoraan verrannollinen  $d_p^x$ . Anturin signaalin ollessa suoraan verrannollinen  $d_p^x$ , anturi voidaan helposti kalibroida näyttämään mitä tahansa suuretta, joka myös on verrannollinen  $d_p^x$ . Valitettavasti koronavaraajan ominaisuuksista määräytyvä  $x$  ei voi saada arvoa 0 tai 3, jotka vastaisivat hiukkasten lukumäärää ja tilavuutta. Kaavoista 19 ja 20 voidaan kuitenkin havaita, että mikäli mitattavan aerosolin kokojakauma on tunnettu, mitatusta sähkövirrasta voidaan laskea hiukkasten lukumäärä- ja tilavuuskonsentraatio. Näiden lisäksi massakonsentraatio voidaan laskea, jos hiukkasten tiheys on tunnettu tai oletettu.

Tarkastelemalla yksinkertaista varaajasta ja Faradayn kupista koostuvaa aerosolianturia havaittiin hiukkaskokojakauman tuntemisen olevan edellytys sille, että mitatusta sähkövirrasta voidaan laskea massa- tai lukumääräkonsentraatio. Sähköiseen detektioon perustuvia mittausten menetelmiä käsittelevästä kirjallisuudesta voidaan havaita ainakin kolme eri lähestymistapaa tämän ongelman ratkaisemiseen: oletaminen, spektrometri sekä toimintaparametrien modifiointi. Käytännössä useimmat kaupalliset sähköiseen detektioon perustuvat anturit käyttävät näiden menetelmien yhdistelmiä. Olettamismenetelmä on näistä yksinkertaisin eikä vaadi muutoksia aiemmin esiteltyyn yksinkertaiseen aerosolianturiin: mikäli mittaustilanteessa vallitseva hiukkaskokojakauma voidaan olettaa tunnetuksi, ei jakaumasta tarvita muuta tietoa massa- tai lukumääräkonsentraation laskemiseksi.

Spektrometrilähestymistavassa lisätään kokoriippuvien detektioasteiden määrää, jolloin eri detektioasteiden mittaamista sähkövirroista voidaan muodostaa hiukkaskokojakauma. Spektrometrilähestymistavan etuna on reaaliaikainen jakauman mittaus. Haittapuolena puolestaan voidaan mainita korkea detektioasteiden määrä, mikä lisää laitteen valmistuskustannuksia sekä fyysistä kokoa. Toimintaparametrien modifioinnissa puolestaan pyritään samaan lopputulokseen kuin spektrometrilähestymistavassa - ero näiden kahden lähestymistavan välillä syntyy detektioasteiden määrästä. Toimintaparametrien modifioinnissa muokataan laitteen toimintaparametreja kuten ioniloukun jännitettä, jotta samalla detektioasteella voitaisiin mitata useammassa eri tavalla hiukkaskokoista riippuvassa mittaussuureessa. Mittaussyönteiden hiukkaskokoriippuvuus suunnitellaan siten, että eri moodeista mitatuista virroista pystytään muodostamaan hiukkaskokojakauma. Etuna spektrometrilähestymistapaan nähden voidaan nähdä pienempi detektioasteiden määrä, mikä vaikuttaa mittalaitteen kokoon ja valmistuskustannuksiin. Haittapuolena puolestaan on se, että mittaus ei ole reaaliaikainen ja mitattavan aerosolin on oltava muuttumaton eri mittaussyönteiden välillä. Käytännössä on myös haastavaa päästä toimintaparametrien modifioinnilla yhtä hyvään mittaussyönteeseen kuin spektrometrilähestymistavalla, jossa jokaisen detektioasteen ominaisuudet voidaan optimoida tietyille hiukkaskokovälille.

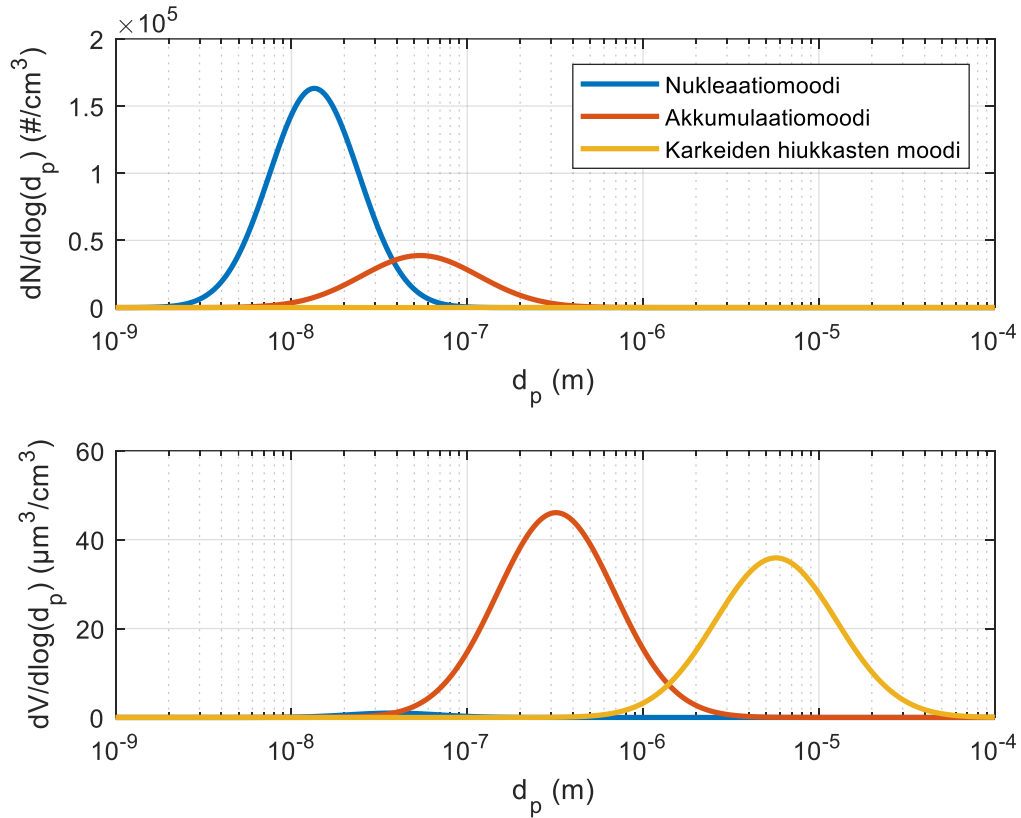
Usein yksinkertaiset sähköiseen detektioon perustuvat aerosolianturit on kalibroitu mittaamaan lukumäärä- tai massakonsentraation sijasta keuhkodespositivaa pinta-alaa (LDSA, Lung Deposited Surface Area). Keuhkodespositiva pinta-ala on määritelty keuhkorakkuloihin ja -putkiin despositivaa aerosolin pinta-alakonsentraationa (Dhanyala et al. 2011), minkä voidaan tulkita olevan kytköksissä aerosolin terveysvaikutuksien kanssa (Oberdörster 1996). Keuhkodespositiva pinta-ala sähköiseen detektioon perustuvien aerosolianturien mittaussyönteinä on suosittu myös osittain siksi, että keuhkodespositiva pinta-ala on hiukkaskokovälillä 20-200 nm approksimatiivisesti suoraan verrannollinen  $d_p^1$  (Asbach et al. 2009), minkä vuoksi diffuusiovarautumista hyödyntävien aerosolianturien vaste voidaan helposti kalibroida näyttämään tätä suuretta (Dhanyala et al. 2011).

## 2.8 Ilmakehän aerosoli

Yksi vakiintunut tapa kuvata ilmakehän aerosolin kokojakauman ominaisuuksia on Whitbyn malli (Whitby 1978). Whitbyn mallissa tyypillinen ilmakehän aerosoli esitetään kolmen lognormaalin hiukkasmoodin avulla. Nämä moodit ovat nukleaatiomoodi ( $d_p = 0,005 - 0,1 \mu\text{m}$ ), akkumulaatiomoodi ( $d_p = 0,1 - 2 \mu\text{m}$ ) ja karkeiden hiukkasten moodi ( $d_p > 2 \mu\text{m}$ ) (ks. kuva 9). Eri moodeissa esiintyvät hiukkaset poikkeavat toisistaan hiukkaskoon lisäksi niille ominaisten syntytapojen sekä fysikaalisten ja kemiallisten prosessien suhteen.

Nukleaatiomoodi sisältää pienimmät aerosolihiukkaset. Useimmiten nukleaatiomoodi sisältää pienimmän massakonsentraation kokonaismassakonsentraatiosta. Sen sijaan lukumääräkonsentraatiolla mitattuna suurin osa hiukkasista löytyy nukleaatiomoodista (ks. kuva 9). Nukleaatiomoodin hiukkaset syntyvät polttoprosesseissa sekä ilmakehän fotokemiallisissa reaktioissa. Hiukkasten elinikä on lyhyt – pienen koon ja suuren lukumääräkonsentraation vuoksi hiukkaset koaguloituvat nopeahkosti päätyen akkumulaatiomoodiin. Tämän vuoksi nukleaatiomoodin hiukkasia tyypillisesti havaitaan hiukkaslähteen läheisyydessä. Nukleaatiomoodin hiukkasten lyhyen eliniän ja pienen massakonsentraation vuoksi niitä ei ole perinteisesti pidetty kovin merkittävänä tekijänä ilmanlaadun kannalta. On kuitenkin huomattava, että nukleaatiomoodin hiukkaset päätyvät suurella todennäköisyydellä syvälle keuhkoihin ja sitä kautta kudoksiin, minkä vuoksi niiden terveysvaikutukset voivat olla huomattavasti suurempia, kuin lukumäärä- tai massakonsentraatio antaisi olettaa. (John 2011)

Akkumulaatiomoodin hiukkaset syntyvät nukleaatiomoodin hiukkasten koaguloituessa suuremmiksi sekä kaasujen kondensoituessa hiukkasten pinnalle. Akkumulaatiomoodi sisältää yleensä suurimman massakonsentraation, kun karkeiden hiukkasten moodia ei huomioida. Suurin osa hiukkasista on peräisin erilaisista ihmislähtöisistä polttoprosesseista, minkä vuoksi akkumulaatiomoodi onkin ilmanlaatumittauksien kannalta hyvin kiinnostava. Akkumulaatiomoodi voidaan edelleen jakaa kondensaatio- sekä pisaramoodiin hiukkasten yksityiskohtaisemman syntymismekanismin mukaan. (John 2011)



**Kuva 9:** Keskimääräiset kaupunkiaerosolin lognormaalit moodit lukumäärä- ja tilavuusasteikolla. Karkeiden hiukkasten moodin vaikutus kokonaislukumääräpitoisuuteen on tyypillisesti hyvin vähäinen. Vastaavasti nukleaatiomoodin vaikutus kokonaistilavuuspitoisuuteen on vähäinen. (mukaillen Whitby 1978)

Karkeiden hiukkasten moodin hiukkaset syntyvät mekaanisesti maperästä, biologisesta materiaalista sekä merisuolasta (John 2011). Karkeiden hiukkasten moodin massakonsentraatio on usein suurin mutta lukumääräkonsentraatio pieni. Koska karkeaan moodiin luetaan kuuluvaksi  $d_p > 2 \mu\text{m}$  hiukkaset, karkean moodin hiukkaset eivät ole tässä työssä mielenkiinnon kohteena.

Sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin vaste on tyypillisesti hiukkaskokoriippuvainen, minkä vuoksi on tärkeää määritellä mitattavan hiukkaskokojakauman ominaisuudet. Edellä esiteltyt hiukkaskokomoodit antavat teoreettisen viitekehyksen, jonka avulla tyypillisiä ilmakehän aerosoleja voidaan käyttää mallinnuksessa määrittelemällä kullekin moodille lukumäärämediaanikoko CMD (Count Median Diameter), geometrinen keskihajonta GSD (Geometric Standard Deviation) sekä kokonaislukumääräkonsentraatio  $N_{tot}$ . Näille parametreille on esitetty tyypillisiä arvoja eri mittauspaikkojen suhteen, esimerkiksi Whitby (1978) on määrittänyt keskimääräiselle kaupunkiaerosolin akkumulaatiomoodille  $CMD = 0,054 \mu\text{m}$  ja  $GSD = 2,16$ .

Edellä esitellyssä Whitbyn mallissa aerosolia kuvataan hiukkaskokojakauman avulla. Hiukkaskokojakauma ei kuitenkaan anna tietoa muista aerosolin ominaisuuksista kuin hiukkaskoosta ja konsentraatiosta. Esimerkiksi aerosolin tiheys, muoto, kemiallinen koostumus ja optiset ominaisuudet jäävät usein tuntemattomiksi tai ne pyritään päättämään hiukkaskokojakauman avulla. Tästä huolimatta hiukkaskokoa pidetään yleensä tärkeimpänä aerosolihiuksen ominaisuuksia kuvaavana parametrina, koska hiukksen koko vaikuttaa eniten hiukkaseen vaikuttaviin fysikaalisiin prosesseihin. Esimerkiksi yleiset ilmanlaadun mittauksessa käytetyt mittasuureet PM<sub>2.5</sub> ja PM<sub>10</sub> on määritelty hiukkaskoon suhteen. Tämän vuoksi tässä työssä hiukkaset oletetaan pyöreiksi, samasta materiaalista koostuviksi ja vakiotiheyksiksi – näin lukumääräjakaumasta saatava tilavuusjakauma voidaan samaistaa massajakaumaksi.



### 3. ANTURIEN MALLINNUS

Tässä osassa esitellään työssä käytetyt mallinnusmenetelmät, mallinnettavien anturien toiminta ja mallinnuksen tulokset. Mallinnettavia antureita on neljä erilaista: yksinkertainen sähköinen hiukkasanturi, NanoTracer, miniature DiSC ja tämän työn yhteydessä kehitetty EPS (Electrical Particle Sensor). Osan lopussa vertaillaan eri anturien suorituskkyjä mallinnustuloksien valossa.

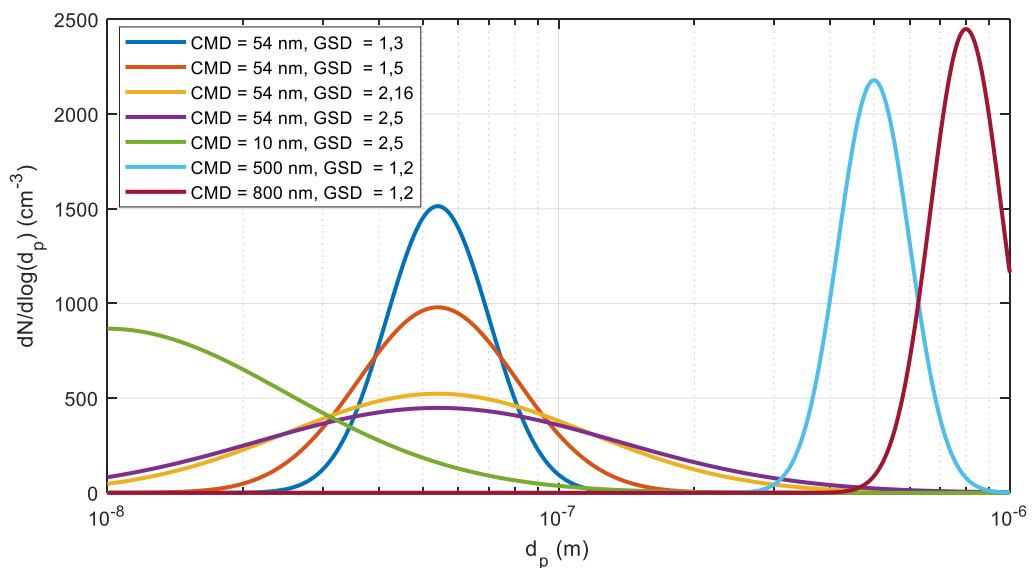
#### 3.1 Mallinnusmenetelmät

Mallinnuksen tavoitteena on tutkia erilaisten sähköiseen detektioon perustuvien anturiteknologioiden soveltuvuutta 10 nm – 1 µm ulkoilman hiukkasten lukumäärä- ja massakonsentraation määrittämiseen. Muunnettaessa yksinkertaisten sähköiseen detektioon perustuvien aerosolianturien sähkövirtoja hiukkaslukumäärä- tai massakonsentraatioksi joudutaan useimmiten tekemään oletuksia sekä yksinkertaistuksia mitattavan aerosolijakauman muodon suhteen. Tämän vuoksi onkin oleellista tutkia, miten anturin antamasta signaalista päätelty lukumäärä- tai massakonsentraatio muuttuu lukumääräjakauman muodon muuttuessa. Kun tämä tieto yhdistetään todellisten mittausolosuhteiden kanssa, saadaan määriteltyä anturin näyttämälle konsentraatiolle tietyssä mittauksilanteessa virherajat. Toinen vaihtoehto on kuvata mittausolosuhteet, jolloin anturin näyttämän konsentraation virhe pysyy sallituissa rajoissa. Tässä työssä anturin signaalia hiukkaskokojakauman funktiona tutkitaan teoreettisen lognormaalin hiukkaskokojakauman avulla sekä edustavista mittauspaikoista mitattujen aitojen hiukkaskokojakaumien avulla. Vastaavankaltaisia mallinnusmenetelmiä sähköiseen detektioon perustuviin antureihin on aiemmin soveltanut muun muassa Amanatidis et al. (2016) sekä Schriebl et al. (2019).

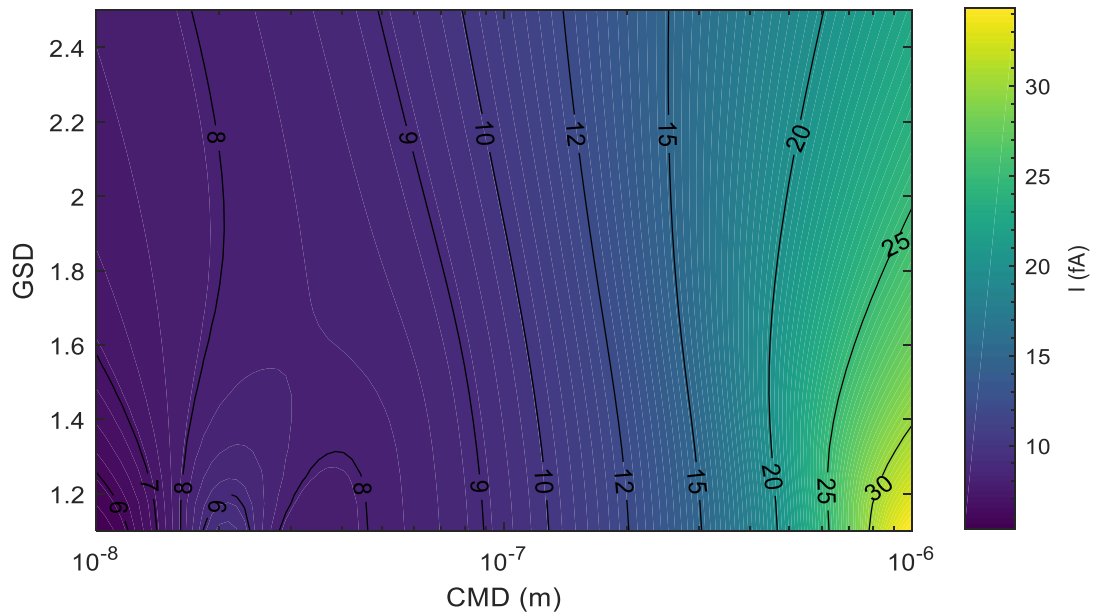
Mallinnuksen mahdollistamiseksi joudutaan tekemään muutamia yksinkertaistuksia, joiden tunteminen on tärkeää arvioitaessa mallinnuksen tuloksien soveltuvuutta oikeaan mittauksilanteeseen. Tässä työssä hiukkaset oletetaan pyöreiksi ja vakioitiheyksiksi. Hiukkasen materiaalin ei oleteta vaikuttavan mittaukseen. Mitattuihin signaaleihin ei lisätä kohinaa tai muita mittausepävarmuuksia ja mitattavan jakauman oletetaan pysyvän muuttumattomana mittauksen ajan. Lisäksi oletetaan, että anturille ei päädy yli 1 µm tai alle 10 nm hiukkasia. Mallinnustuloksille ei tehdä erillistä virhetarkastelua – on ilmeistä, että mallinnuksen mahdollistamiseksi tehdyt oletukset synnyttävät eroja mallinnetun ja todellisen mittauksilanteen välille. Todennäköisesti näistä oletuksista syntyvä virhe on merkittävästi itse mallinnusmenetelmistä syntyviä virheitä suurempi, minkä vuoksi mallinnustuloksien virheen analysointia voidaan pitää varsin hyödyttömänä. Mallinnuksen tulokset tulee siis ymmärtää teoreettisen tarkastelun lopputuloksena eikä

niistä tule vetää liian pitkälle meneviä johtopäätelmiä mallinnettujen anturien todellisesta suorituskyvystä kenttäolosuhteissa.

Teoreettisilla lognormaaleilla jakaumilla mallinnettaessa mallinnetaan aerosolianturin signaali yksimoodisen lognormaalin hiukkaskokojakauman funktiona. Jokaisen eri CMD:n ja GSD:n omaavan jakauman lukumäärä- tai massakonsentraatio vakiodaan siten, että jakauman muiden parametrien muuttuessa konsentraatio  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$  hiukkaskokovälillä pysyy vakiona (ks. kuva 10). On siis huomattava, että mallinnuksessa vakioitu konsentraatio ei ole kyseisen jakauman kokonaiskonsentraatio. Näin menettelemällä saadaan muodostettua anturikohtainen kuvan 11 mukainen kuvaaja, joka kuvaa anturin näyttämän massa- tai lukumääräkonsentraatiosignaalin muutosta jakauman muuttuessa mutta konsentraation pysyessä vakiona. Tästä kuvasta voidaan määritellä jakauman CMD:n ja GSD:n rajat, jolloin mitatun konsentraation virhe pysyy määriteltujen rajojen sisäpuolella. Saman kuvan avulla voidaan tutkia myös useampimoodisten lognormaalien jakaumien vaikutusta mitattavaan signaaliin – eri moodien tuottamien signaalien suuruudet voidaan tulkita kuvasta yksitellen ja sen jälkeen laskea signaalit yhteen.

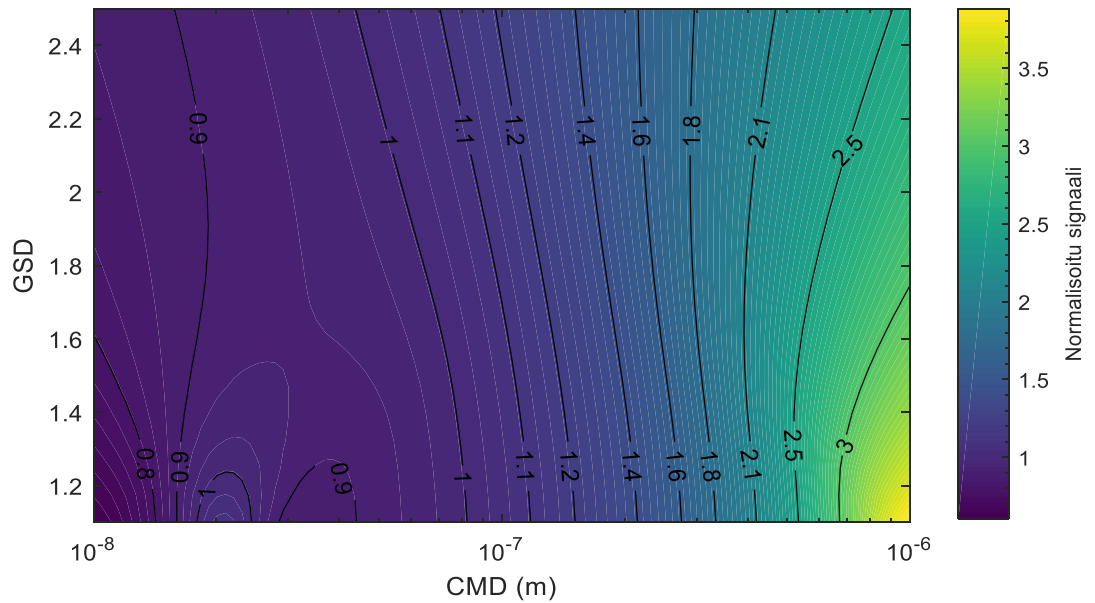


**Kuva 10:** Lognormaaleja jakaumia, joiden kaikkien hiukkaskonsentraatio välillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$  on  $1000\text{ cm}^{-3}$ . Huomaa, että kuvassa esitettyjen jakaumien kokonaiskonsentraatio ei ole vakio.



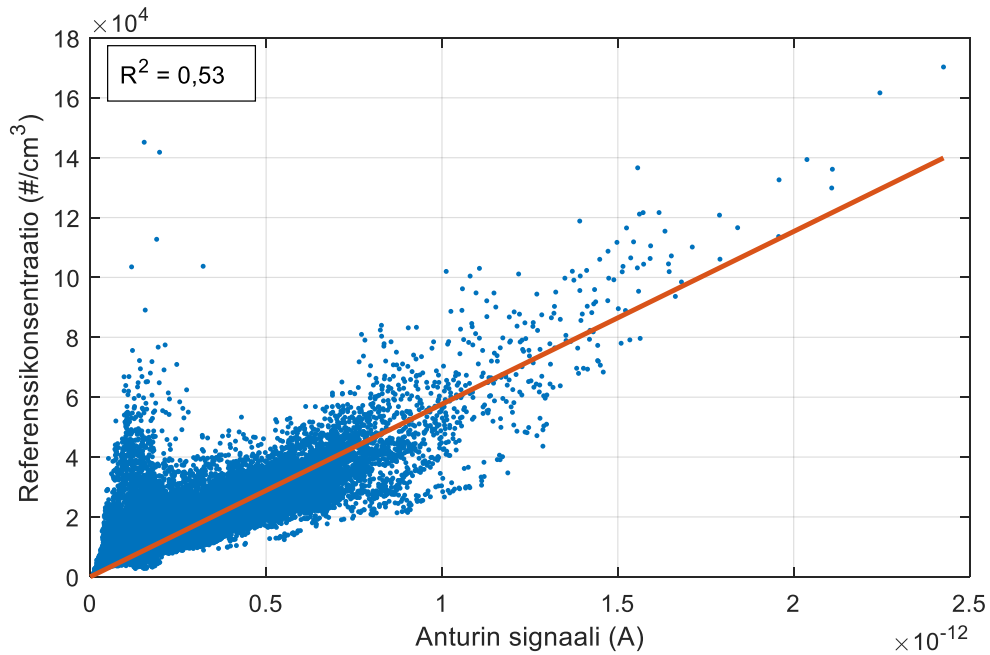
**Kuva 11:** Erään aerosolianturin mittaama virtasignaali hiukkaskonsentraation pysyessä vakiona välillä  $10 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$ . Hiukkaskokojakauma on yksimoodinen lognormaali jakauma.

Määritettäessä CMD:n ja GSD:n sallitua vaihteluväliä on valittava näille parametreille arvo, jonka suhteen sallittujen virherajojen suuruudesta muodostuva mittausalue määritetään. Kun jakauma on näiden arvojen mukainen, jakauman muodosta ei aiheudu virhettä. Tässä työssä mittausalue määritellään Whitbyn (1978) määrittämän keskimääräisen kaupunkiaerosolin akkumulaatiomoodin ympärille ( $\text{CMD} = 0,054 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{GSD} = 2,16$ ). Jotta haluttu mittausalue saataisiin paremmin esille, antureille mallinnetut signaalit normalisoidaan tämän pisteen suhteen (ks. kuva 12). Mittausalueen laajuutta CMD:n suhteen kuvattaessa käytetään sallittun virheen arvona  $\pm 40 \%$ . Normalisoidussa signaalissa näitä virherajoja vastaavat arvot ovat 0,60 ja 1,40. Esimerkiksi kuvasta 12 nähdään, että kyseisellä anturilla lognormaalin jakauman CMD:n ollessa 10 - 150 nm ja GSD:n 1,1 - 2,5 lukumääräkonsentraation mittausvirhe on alle 40 %.



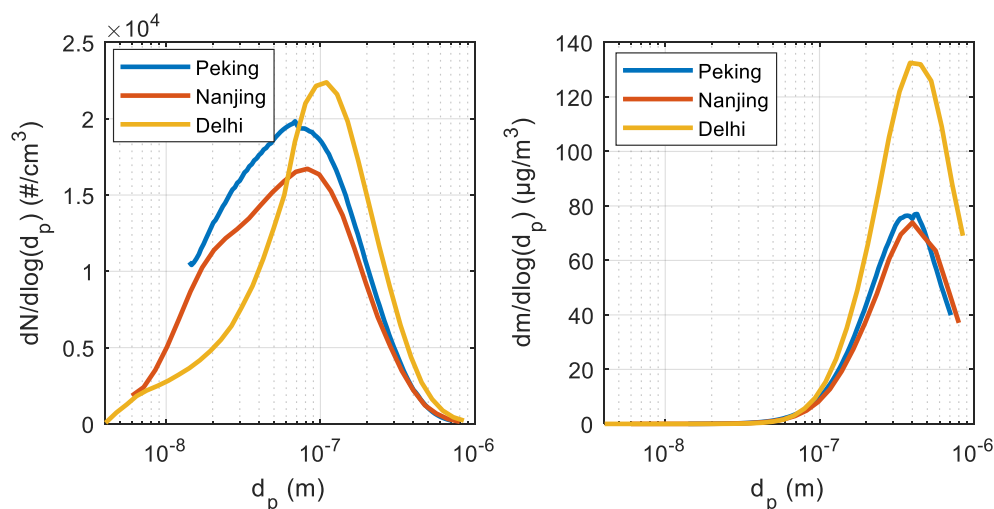
**Kuva 12:** Kuvan 9 virtasignaali normalisoituna siten, että signaali saa arvon 1 kun  $CMD = 0,054 \mu m$  ja  $GSD = 2,16$ . Kuvasta nähdään helposti, miten lognormaalin jakauman parametrien muutos vaikuttaa mitattuun konsentraatiosignaaliin.

Mallinnettaessa hiukkasantureiden vastetta lognormaaleilla jakaumilla saadaan informaatiota jakauman muodon vaikutuksesta mittattuun signaaliin ja mittauksen tarkkuuteen. Teoreettisilla jakaumilla saadut mallinnustulokset eivät kuitenkaan sellaisenaan vielä kerro, kuinka luotettaviin mittaustuloksiin voidaan kyseisellä anturilla ja sen hyödyntämällä algoritmilla päästä todellisissa mittaolosuhteissa – mittaustilanteesta riippuen jakauma ei läheskään aina ole yksihiippuinen lognormaali jakauma. Teoreettisilla jakaumilla tehty mallinnus ei myöskään ota kantaa eri muotoisten jakaumien esiintymistodennäköisyyteen. Jotta anturin mittaaman vasteen soveltuvuutta tiettyyn käyttötarkoitukseen voidaan arvioida tarkemmin, on anturin vastetta mallinnettava käyttötarkoitusta kuvaavalla datalla. Kuvassa 13 on esimerkki tämänkaltaisen mallinnuksen antamista tuloksista eräälle anturille mitattaessa Kiinan Nanjingin ilmanlaatua. Kuvassa jokainen piste vastaa referenssilaitteella tiettyä ajanhetkenä mitattua hiukkaskokojakaumaa sekä tästä laskettua lukumääräpitoisuutta. Referenssilaitteen mittaaman jakauman pohjalta on puolestaan mallinnettu mallinnettavan anturin signaali näissä olosuhteissa. Saatuun pisteparveen on sovitettu origon kautta kulkeva lineaarinen sovite, jolle on laskettu selitysaste  $R^2$ . Lineaarinen sovite voidaan tulkita kyseisen anturin kalibrointisovitteenä. Selitysaste puolestaan kuvaa lineaarisen soviteen sopivuutta kyseiseen pisteparveen, mitä voidaan käyttää mittasuurena kyseisen anturin soveltuvuudelle mittaustilanteeseen, josta alkuperäinen data on peräisin.



**Kuva 13:** Esimerkkikuva erään anturin mallinnetusta kyvykkyydestä mitata pienhiukkasten lukumääräkonsentraatiota ulkoilmassa Nanjingissa. Kuvaan tehty lineaarinen sovite (punainen) voidaan tulkita anturin kalibrointisovitteena kyseiseen mittaustilanteeseen, jolloin selitysaste  $R^2$  toimii mittarsuureena anturin soveltuvuudesta kyseisiin olosuhteisiin.

Tässä työssä mallinnetaan antureiden soveltuvuutta kolmen eri aasian suurkaupungin alle  $1\ \mu\text{m}$  ulkoilman pienhiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuden määrittämiseen hyödyntämällä näissä kaupungeissa mitattua hiukkasjakaumadataa. Kaupungit joista data on peräisin ovat Peking, Nanjing ja Delhi. Mallinnuksessa käytetyt datat on saatu käyttöön Tampereen teknillisen yliopiston (TTY), Helsingin yliopiston (HY) ja Ilmatieteen laitoksen kautta (IL). Mitatut lukumääräjakaumat on muutettu massajakaumiksi olettaen hiukkaset pyöreiksi ja yksikkötiheyksiksi. Kuvassa 14 on esitetty jakaumadatasta lasketut keskimääräiset lukumäärä- ja massajakaumat eri kaupungeissa.



**Kuva 14:** Tässä työssä käytettyjen Pekingin, Nanjingin ja Delhin datoista lasketut keskimääräiset lukumäärä- ja massajakaumat.

Pekingin hiukkasjakaumadata on mitattu Ilmakehäfysiikan instituutilla (Institute of Atmospheric Physics, 39°58'N, 116°22'E) ajanjaksolla 2.9.-30.12.2013 kolmen minuutin aikaresoluutiolla. Käyttökelpoisen datan kattavuus ajanjaksolta on 90 %. Mittauspaikka on n. 10 m maanpinnan tason yläpuolella ja ympäristö ei oleellisesti eroa tyypillisestä kiinalaisesta kaupunkiympäristöstä ilmansaasteiden suhteen. Hiukkasjakauma sekä -pitoisuus hiukkaskokovälillä 14-710 nm on mitattu sähköstaattisesta luokittelijasta (TSI 3080) ja kondensaatiohiukkaslaskurista (Condensation Particle Counter, CPC) (TSI 3775) koostuvalla SMPS –laitteistolla (Scanning Mobility Particle Sizer). Mitattava aerosoli kuivattiin siten, että sen suhteellinen kosteus mitattaessa oli alle 30 %. (Z. Liu et al. 2016)

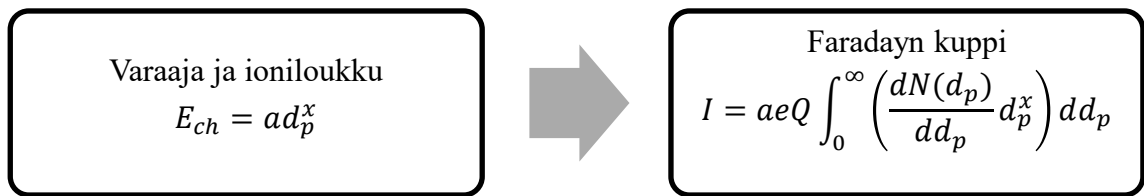
Nanjingin hiukkasjakaumadata on mitattu 1.12.2011-30.11.2013 SORPES –asemalla (32°07'14"N, 118°57'10"E) tunnin aikaresoluutiolla (yksi datapiste koostuu kuuden 10 minuutin resoluutiolla mitatun datapisteen keskiarvosta). Datan kattavuus on 83 % Mittauspaikka on n. 40 m maanpinnan yläpuolella ja ympäristössä on vain vähän paikallisia hiukkaslähteitä – mittauspaikan voidaan ajatella kuvaavan hyvin alueellista taustapitoisuutta. Hiukkasjakauma ja -pitoisuus mitattiin hiukkaskokovälillä 6-800 nm Helsingin yliopistolla rakennetulla DMPS –laitteistolla (Differential Mobility Particle Sizer), joka koostuu differentiaalisesta liikkuvuusanalysointilaitteesta (Differential Mobility Analyzer, DMA) sekä CPC:sta (TSI 3772). Mitattava aerosoli kuivattiin kesäkuuhun 2012 asti Nafion-putkella ja sen jälkeen silikageelikuivaimella. (Qi et al. 2015)

Delhin hiukkasjakaumat on mitattu 14.12.2007-19.1.2010 EUCAARI –asemalla (28°43'N, 77°15'E) viiden minuutin aikaresoluutiolla. Datan kattavuus on 11 %. Mittauspaikka oli n. 5 m korkeudella maanpinnasta taajama-alueella (semi-urban). Mittauspaikan lähiympäristössä oli lähinnä maatalouden testikenttiä sekä kasvillisuutta. Hieman kauempana oli suuri tie sekä biomassaa ruuanlaittotarkoituksiin polttavia kotitalouksia. Ainoastaan sähkökäyttöiset ajoneuvot olivat sallittuja alueella. Data

mitattiin hiukkaskokovälillä 4-850 nm DMPS –laitteistolla, joka koostui CPC:sta (TSI 3772) sekä lyhyestä ja keskipitkistä Hauke –tyyppisestä DMA:sta. Mitattava aerosoli kuivattiin siten, että sen suhteellinen kosteus oli suurimman osan ajasta alle 40 % ja korkeimmillaankin alle 50 %. (Hyvärinen et al. 2010)

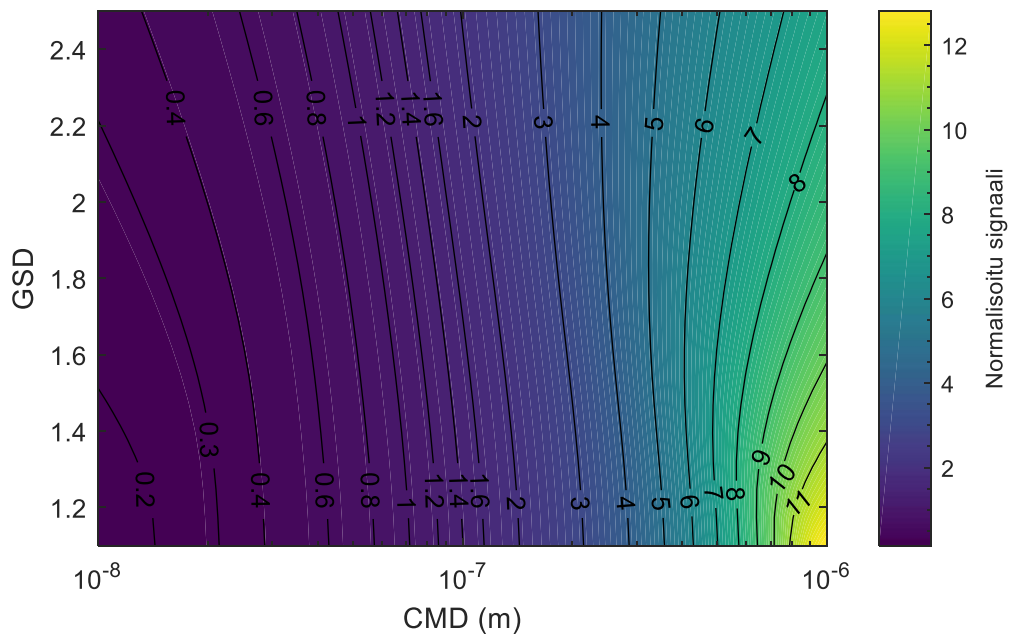
### 3.2 Yksinkertainen sähköinen hiukkasanturi

Yksinkertaisin mahdollinen sähköiseen detektioon perustuva anturi koostuu koronavaraajasta, ioniloukusta sekä hiukkasten varauksen detektoinnista esimerkiksi Faradayn kupilla (ks. kuva 15). Esimerkiksi TSI:n Electrical Aerosol Detector 3070A on tämän kaltainen – siinä on sekoittava diffuusiovaraaja, ioniloukku sekä Faradayn kuppi (Li et al. 2009). Faradayn kupista mitattavasta sähkövirrasta pyritään päättämään hiukkasten pitoisuus – mikäli lukumääräjakauman muoto on tunnettu, kaavan 20 avulla voidaan laskea hiukkasten kokonaislukumäärä ja sitä kautta myös massa. Jakauman ollessa tuntematon, on tehtävä oletus jakauman muodosta ja käytettävä tätä jakauman muotoa laskettaessa konsentraatio.

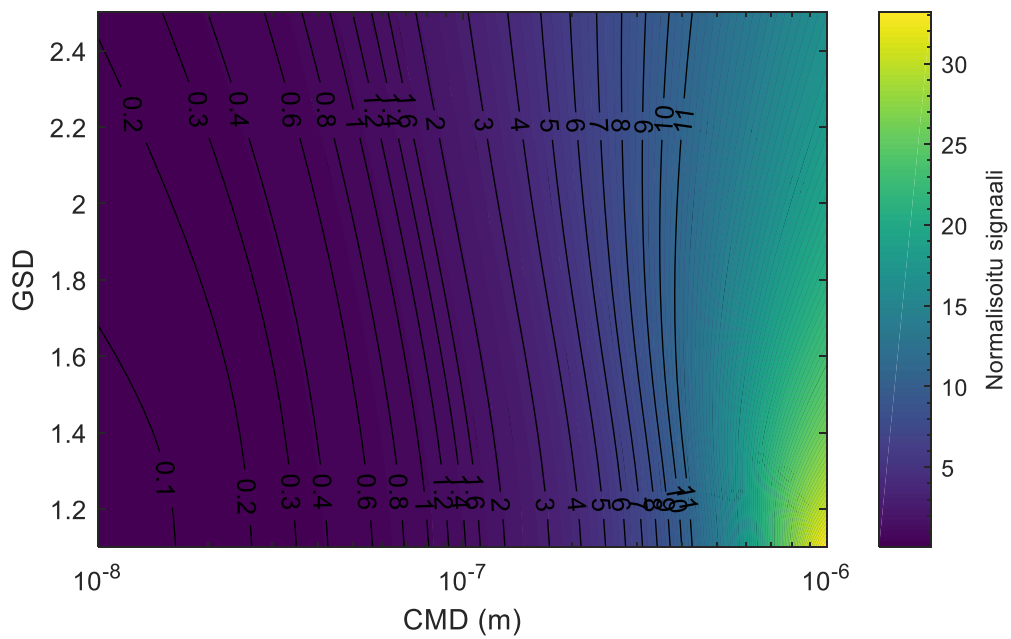


**Kuva 15:** Yksinkertaisen sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin malli

Kuvasta 15 nähdään, että yksinkertaisen aerosolianturin toiminnassa mielenkiintoisin parametri on varaajan varaustehokkuus  $E_{ch}$ . Varaustehokkuuden vakio  $a$  vaikuttaa ainoastaan mitatun virran absoluuttitasoon, joten  $a$ :n muuttaminen ei vaikuta mielenkiinnon kohtena oleviin kuvan 10 kaltaisiin vastekuvaajiin, jotka kertovat miten mitattavan jakauman parametrien muutos vaikuttaa mittaustulokseen. Tämän vuoksi yksinkertaisen sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin vaste massa- sekä lukumääräpitoisuudelle on mallinnettu kolmella kuvitteellisella varaajalla, joiden varaustehokkuuden  $E_{ch}$  potenssi  $x$  saa arvot 1, 1,5 ja 2. Saadut mallinnustulokset on esitetty kuvissa 16-21. Mallinnetut virtasignaalit  $I$  on normalisoitu Whitbyn määrittelemän keskimääräisen kaupunkiaerosolin akkumulaatiomoodin CMD:n ja GSD:n suhteen.

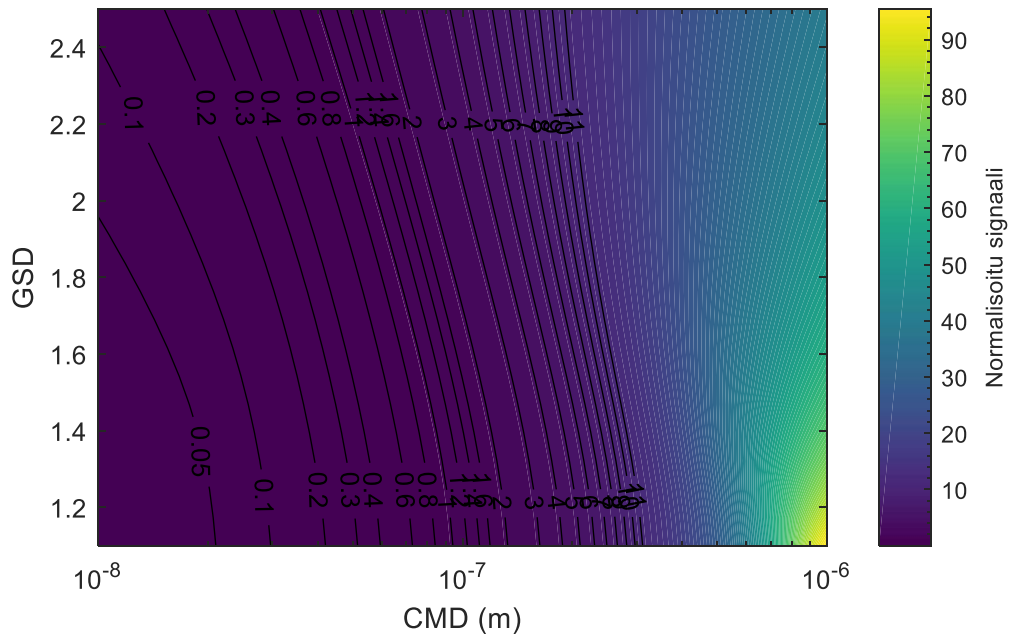


**Kuva 16:** Yksinkertaisen aerosolianturin vaste, kun lukumääräkonsentraatio välillä  $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  on vakio ja  $E_{ch} \propto d_p^1$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40 \%$  virherajojen sisällä, kun  $31 \text{ nm} < \text{CMD} < 87 \text{ nm}$ .

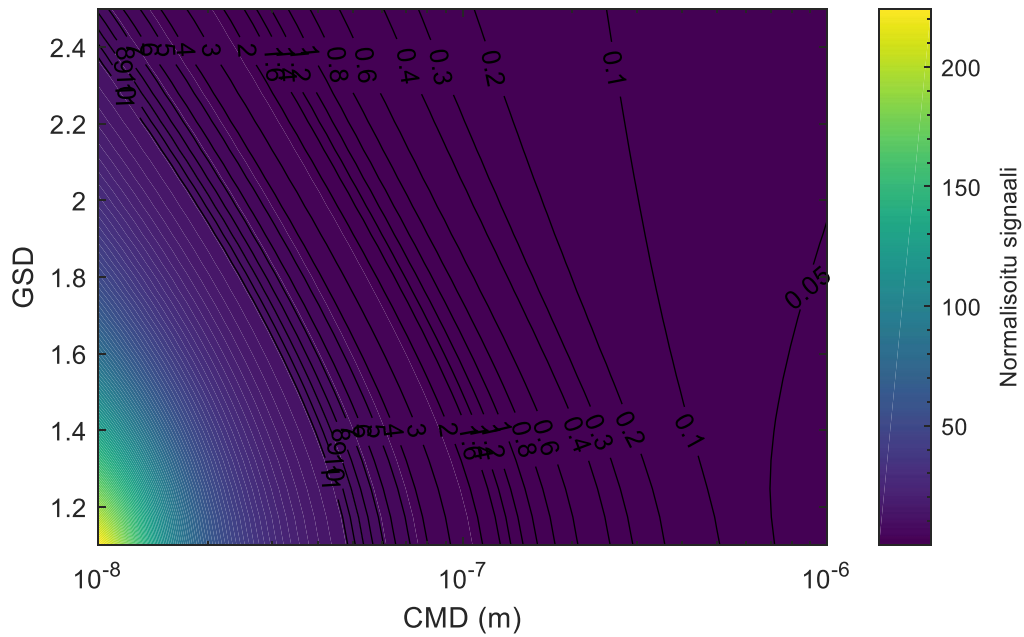


**Kuva 17:** Yksinkertaisen aerosolianturin vaste, kun lukumääräkonsentraatio välillä  $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  on vakio ja  $E_{ch} \propto d_p^{1.5}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40 \%$  virherajojen sisällä, kun  $36 \text{ nm} < \text{CMD} < 68 \text{ nm}$ .

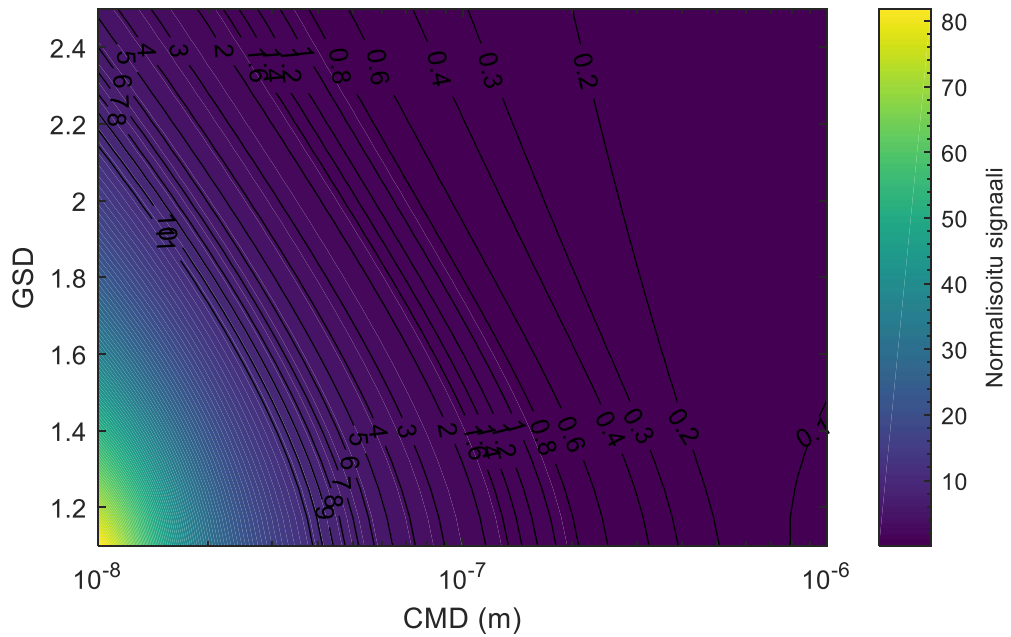




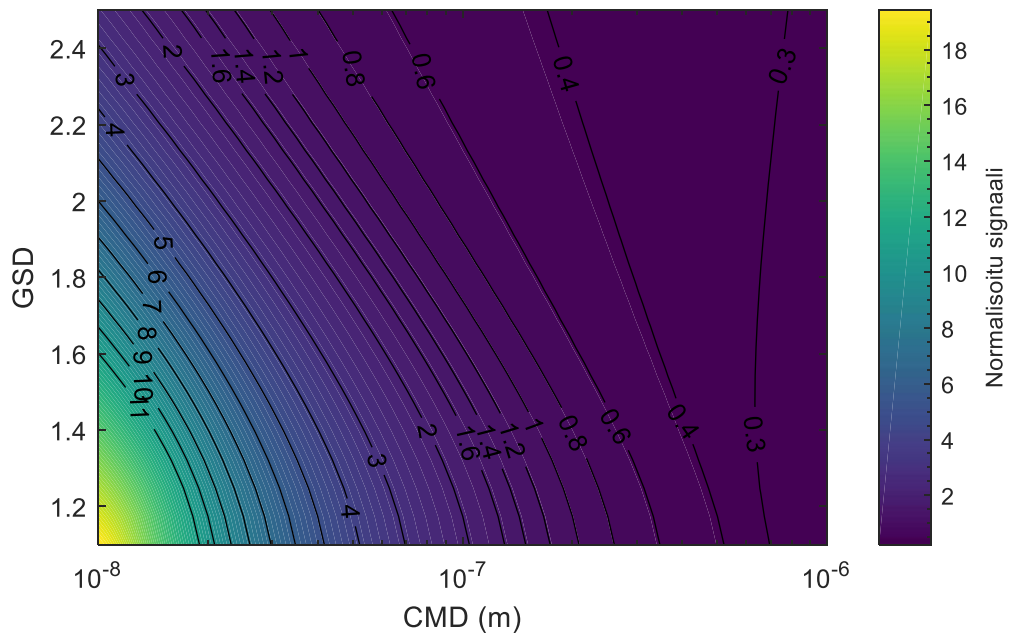
**Kuva 18:** Yksinkertaisen aerosolianturin vaste, kun lukumääräkonsentraatio välillä  $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  on vakio ja  $E_{ch} \propto d_p^2$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40 \%$  virherajojen sisällä, kun  $40 \text{ nm} < \text{CMD} < 64 \text{ nm}$ .



**Kuva 19:** Yksinkertaisen aerosolianturin vaste, kun massakonsentraatio välillä  $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  on vakio ja  $E_{ch} \propto d_p^1$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40 \%$  virherajojen sisällä, kun  $44 \text{ nm} < \text{CMD} < 71 \text{ nm}$ .



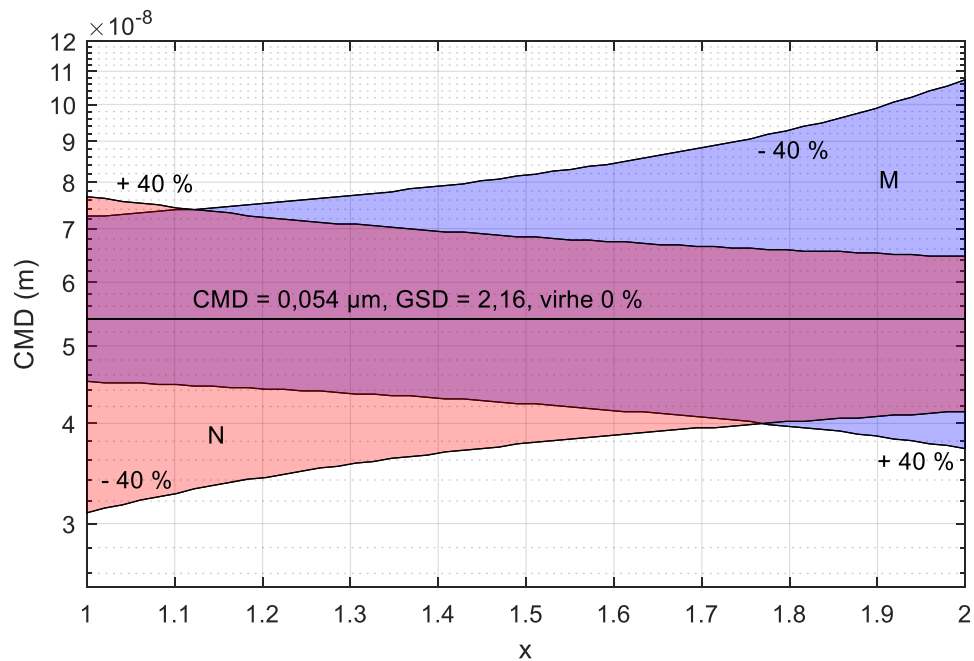
**Kuva 20:** Yksinkertaisen aerosolianturin vaste, kun massakonsentraatio välillä  $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  on vakio ja  $E_{ch} \propto d_p^{1.5}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40 \%$  virherajojen sisällä, kun  $42 \text{ nm} < \text{CMD} < 77 \text{ nm}$ .



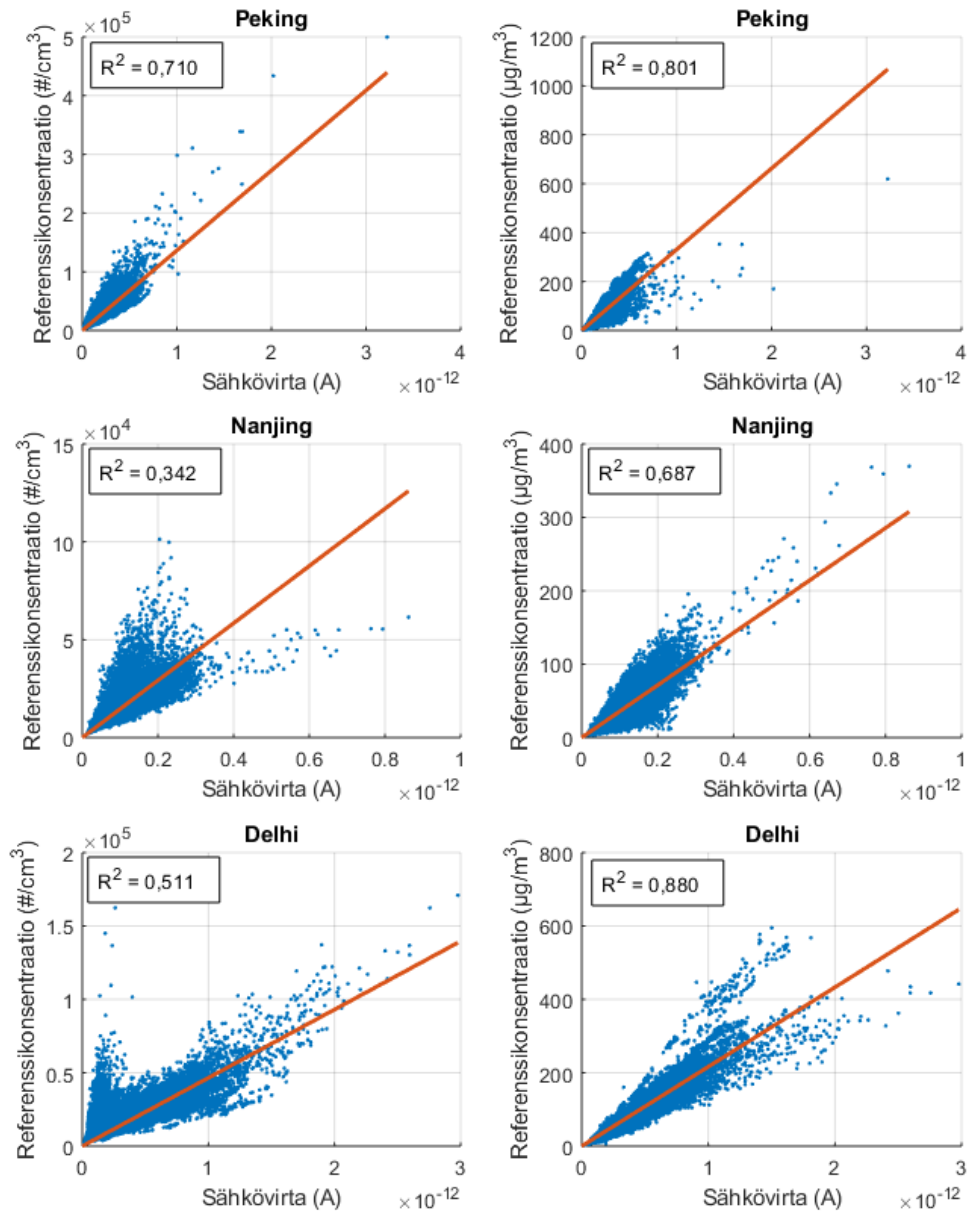
**Kuva 21:** Yksinkertaisen aerosolianturin vaste, kun massakonsentraatio välillä  $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  on vakio ja  $E_{ch} \propto d_p^2$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40 \%$  virherajojen sisällä, kun  $37 \text{ nm} < \text{CMD} < 103 \text{ nm}$ .

Kuvista 16-21 voidaan havaita, että jakauman GSD:n kasvaessa yksinkertaisen aerosolianturin näyttämä pitoisuuslukema on vähemmän herkkä CMD:n muutokselle, koska kuvissa esitetyt tasa-arvokäyrät etääntyvät toisistaan. Lisäksi nähdään, että varaajan potenssin ollessa  $x = 1$ , lukumäärän mittauksessa päästään parhaaseen tulokseen ja massan mittauksessa puolestaan huonoimpaan. Sama pätee myös toisin päin: kun  $x =$

2, massan mittauksessa päästään parhaaseen suorituskyykyyn ja lukumäärän mittauksessa huonoimpaan. Kuvassa 22 on esitettyä kuvista 14-19 määritetyt CMD:n vaihteluvälit eli anturin mittausalue, kun sallitaan  $\pm 40\%$  virhemarginaali. Sallittu CMD:n vaihteluväli lukumääräpitoisuutta mitattaessa on merkitty punaisella ja massapitoisuutta mitattaessa sinisellä. Kuvasta 22 havaitaan, että yksinkertaisen aerosolianturin varaajan ominaisuudet on suositeltavaa valita mitattavan suureen mukaan, jotta saavutettaisiin anturi, jonka näyttämä on mahdollisimman epäherkkä jakauman CMD:n muutokselle. Jos anturin varaaja optimoidaan lukumäärän mittaukseen, CMD:n sallituksi vaihteluväliksi saadaan 31-76 nm. Massaa mitattaessa CMD:n vaihteluväliksi saadaan 37-107 nm.



**Kuva 22:** Yksinkertaisen aerosolianturin CMD:n vaihteluväli koronavarajaan varaustehokkuuden potenssin  $x$  funktiona, jolla pitoisuuden mittauksen virhe on alle  $40\%$ . Punaisella on esitetty sallittu  $\pm 40\%$  vaihteluväli lukumääräpitoisuuden mittauksessa ja sinisellä puolestaan massapitoisuuden mittauksessa.



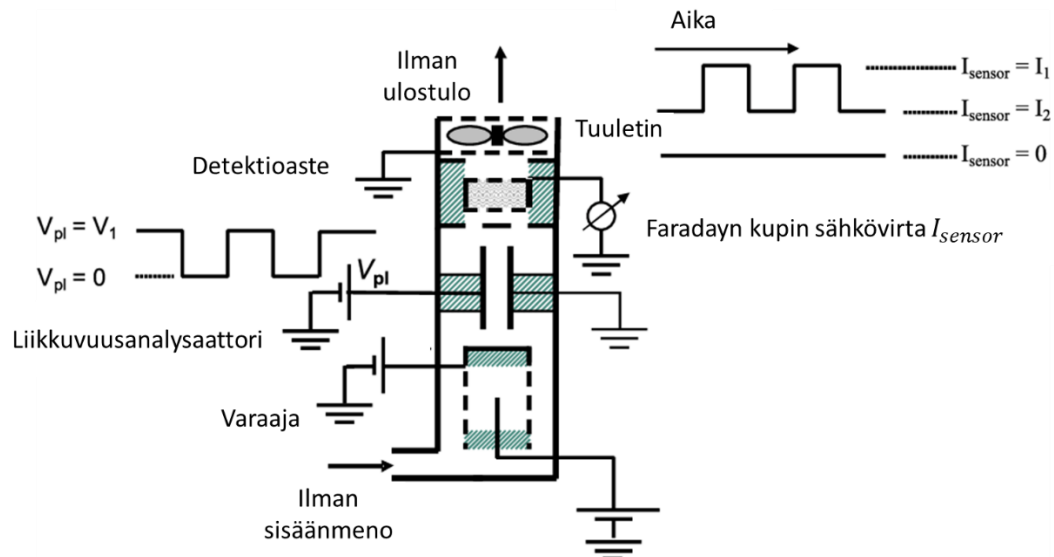
**Kuva 23:** Yksinkertaisen sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin suorituskyky mitattaessa Pekingin, Nanjingin ja Delhin alle  $1 \mu\text{m}$  hiukkasten lukumäärä- ja massakonsentraatioita. Mallinnetun anturin  $E_{ch} = 0.0048d_p^{1.44}$ .

Kuvassa 23 on esitetty yksinkertaisen sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin mallinnuksen tulokset käyttäen Pekingistä, Nanjingista ja Delhistä kerättyä hiukkasjakaumadataa. Mallinnetun anturin varaustehokkuudelle käytettiin arvoa  $E_{ch} = 0.0048d_p^{1.44}$ . Verrattaessa anturin signaalia lukumääräkonsentraatioon selitysasteet vaihtelevat välillä 0,342-0,710 ja massakonsentraatioon verrattaessa selitysaste saa arvoja 0,687-0,880. Tästä voidaan päätellä, että yksinkertaisen anturin suorituskyky ilmanlaadun mittauksessa riippuu voimakkaasti paikallisista olosuhteista. Selitysasteet

ovat myös varsin matalia ja kuvassa voi nähdä eri muotoisista jakaumista aiheutuvia selkeitä systemaattisia virheitä anturin näyttämässä. Näitä systemaattisia virheitä anturi ei pysty korjaamaan pelkän virtasignaalin perusteella. Yksinkertaisella anturilla saavutettavissa oleva mittaustarkkuus näissä kolmessa kaupungissa jää tämän mallinnuksen perusteella varsin huonoksi ja voidaan todeta, että ainakaan näissä kaupungeissa ja olosuhteissa yksinkertainen anturi ei soveltuisi kovin hyvin lukumäärä- tai massakonsentraation määrittämiseen.

### 3.3 NanoTracer

Marra et al. ovat esitelleet nanohiukkasten lukumäärän mittaamiseen soveltuvan anturin (NanoTracer), joka hyödyntää nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattoria lukumääräpitoisuuden mittaamiseen (Marra et al. 2010). Lukumäärän lisäksi anturi pystyy arvioimaan mitattujen hiukkasten keskimääräisen hiukkaskoon.



**Kuva 24:** Marra et al. esittelemän NanoTracer -hiukkasanturin toimintaperiaate. Koronavaraajalla varattu aerosoli läpäisee nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattorin, jonka jännite on arvoja 0 ja  $V_1$  saava kanttiaalto. Kun liikkuvuusanalysaattorin jännite eroaa nolasta, osa hiukkasista deposoituu liikkuvuusanalysaattoriin. Liikkuvuusanalysaattorin jälkeen hiukkasten varaus mitataan Faradayn kupilla. Koska liikkuvuusanalysaattori poistaa jaksottaisesti osan hiukkasista, myös Faradayn kupin hiukkasista mittaama virta vaihtelee jaksollisesti arvojen  $I_1$  ja  $I_2$  välillä. (mukaillen Marra et al. 2010)

Kuvassa 24 on kuvattu Marra et al. esittelemän hiukkasanturin toimintaperiaate. Ensin aerosoli varataan epäsuoralla koronavaraajalla (ks. kuva 3), jonka varaustehokkuus on  $E_{ch} = 0.035d_p$  ( $[d_p] = \text{nm}$ ). Varaajan jälkeen hiukkaset kohtaavat nollannen kertaluvun sähköisen liikkuvuusanalysaattorin. Liikkuvuusanalysaattorin jännite on kanttiaalto, jonka jännite vaihtelee arvojen  $V_{pl} = 0$  ja  $V_{pl} = V_1$  avulla. Kun liikkuvuusanalysaattorin jännite on 0, hiukkaset läpäisevät liikkuvuusanalysaattorin. Kun analysaattorin jännite

eroaa nolasta, osa hiukkasista deposoituu liikkuvuusanalysaattoriin. Liikkuvuusanalysaattorin keräystehokkuus hiukkaskoon funktiona  $\xi(d_p)$  voidaan esittää

$$\xi(d_p) = 1 - P_{ma}(d_p) = \begin{cases} 1, & \text{kun } \frac{neC_c(d_p)E_{pl}L_{pl}}{3\pi\eta d_p v d_{pl}} \geq 1 \\ \frac{neC_c(d_p)E_{pl}L_{pl}}{3\pi\eta d_p v d_{pl}}, & \text{kun } \frac{neC_c(d_p)E_{pl}L_{pl}}{3\pi\eta d_p v d_{pl}} < 1 \end{cases}, \quad (21)$$

jossa  $P_{ma}(d_p)$  on liikkuvuusanalysaattorin läpäisy,  $n$  hiukkasen varausluku,  $E_{pl}$  liikkuvuusanalysaattorin levyjen välisen sähkökentän suuruus,  $L_{pl}$  levyjen pituus,  $d_{pl}$  levyjen välinen etäisyys ja  $v$  kaasun keskimääräinen nopeus levyjen välissä. (Marra et al. 2010)

Kun liikkuvuusanalysaattorin jännitettä kytketään päälle ja pois, myös Faradayn kupissa varatuista hiukkasista syntyvä sähkövirta muodostaa kanttiaallon virtatasojen  $I_1$  ja  $I_2$  välillä. Tällöin virta  $I_1$  vastaa tilannetta, jossa liikkuvuusanalysaattorin jännite  $V_{pl} = 0$  ja kaikki hiukkaset läpäisevät liikkuvuusanalysaattorin. Virta  $I_2$  puolestaan vastaa tilannetta, jossa liikkuvuusanalysaattorin jännite  $V_{pl} = V_1$  ja osa hiukkasista deposoituu liikkuvuusanalysaattoriin. Tällöin virtojen erotus  $I_1 - I_2$  vastaa liikkuvuusanalysaattoriin deposoituvien hiukkasten muodostamaa sähkövirtaa. Jos oletetaan, että  $P_{ch} = 1$  ja kaikille hiukkaskoille  $\xi(d_p) < 1$ , voidaan virtojen erotukselle kirjoittaa

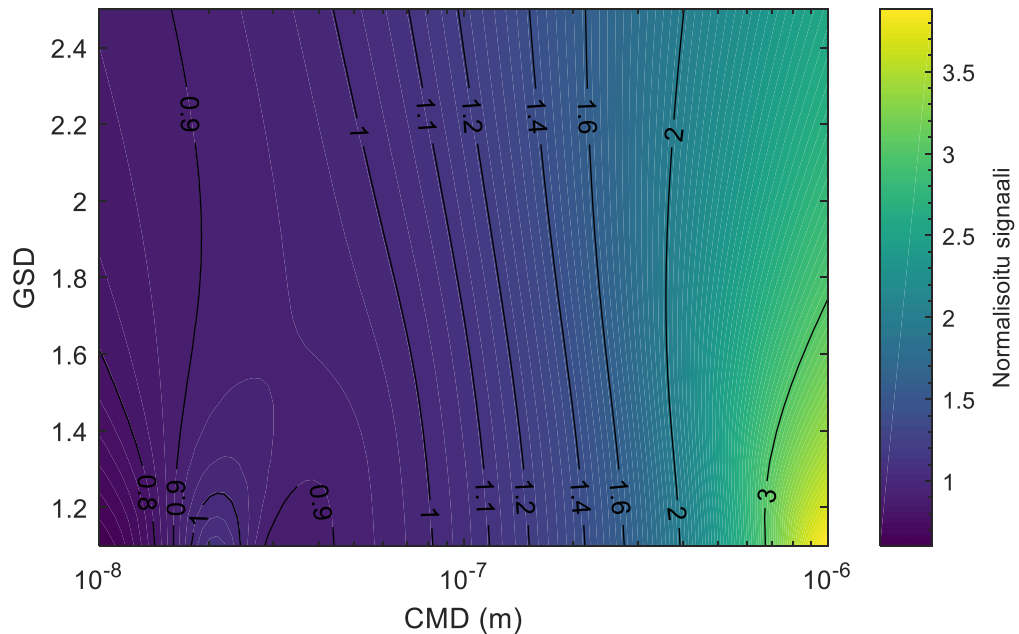
$$I_1 - I_2 = \int_0^\infty \left( \frac{dN(d_p)}{dd_p} E_{ch} e Q \xi(d_p) \right) dd_p. \quad (22)$$

Kun  $d_p < 100$  nm,  $C_c(d_p) \propto d_p^{-1}$ . Koska  $E_{ch} = 0.035 d_p \propto d_p$ , saadaan liikkuvuusanalysaattorin keräystehokkuudelle  $\xi(d_p) \propto d_p^{-1}$ . Näin ollen yhtälön 22 virtojen erotukselle voidaan kirjoittaa

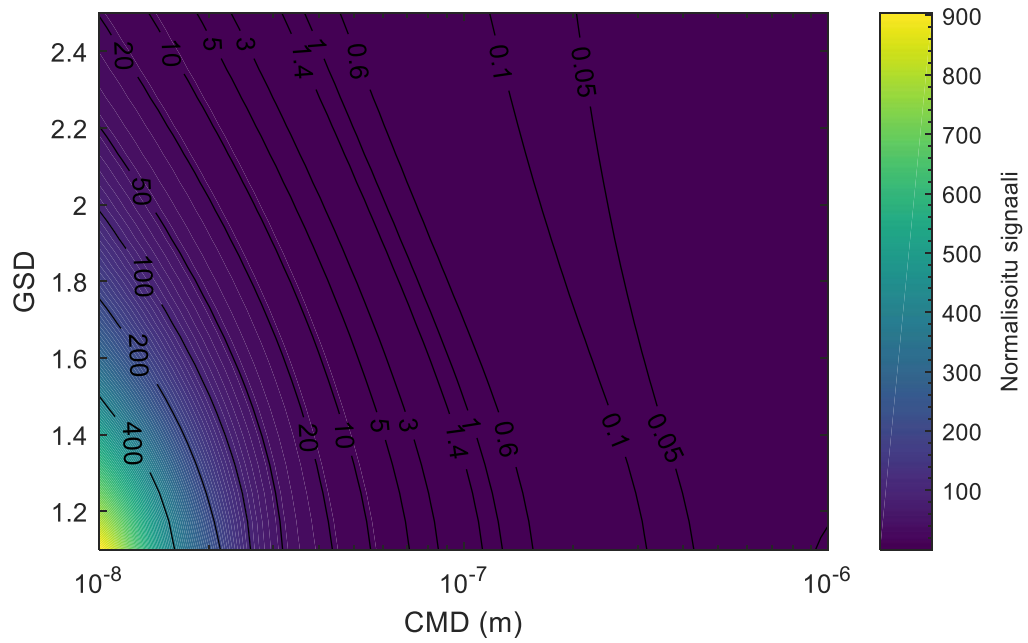
$$I_1 - I_2 \propto \int_0^\infty \left( \frac{dN(d_p)}{dd_p} \right) dd_p = N. \quad (23)$$

Yhtälön 23 perusteella virtojen erotuksen  $I_1 - I_2$  pitäisi olla suoraan verrannollinen hiukkasten lukumääräkonsentraatioon. Käytännössä kuitenkin johdettaessa yhtälöä 23 tehtiin oletuksia, joiden vuoksi yhtälö 23 sisältää jonkin verran virhettä. Marra et al. (2010) ovatkin pyrkineet löytämään nanohiukkasanturilleen optimaaliset parametrit mitattaessa yksimoodista lognormaalia hiukkaskokojakaumaa. He ovat määritelleet anturilleen optimaaliseksi parametreiksi  $E_{pl} = 25$  V/mm,  $\frac{\dot{V}L_{pl}}{vd_{pl}} = 6,9 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup> ja  $\dot{V} = 0,5$  dm<sup>3</sup>/min.

NanoTracerin kaavan 22 mukaista virtasignaalia  $I_1 - I_2$  on mallinnettu edellä esitetyillä optimaalisilla arvoilla yksimoodisen lognormaalin jakauman funktiona sekä vakio lukumäärä- että massakonsentraatiolla. Mallinnuksen tulokset ovat nähtävissä kuvissa 25 ja 26. Lukumääräkonsentraatiota mitattaessa anturi on oleellisesti aiemmin esiteltyä yksinkertaista sähköistä anturia epäherkempi jakauman parametrien muutoksille: kuvasta 25 CMD:n sallituksi vaihteluväliksi  $\pm 40\%$  virherajolla saadaan  $<10\text{--}163\text{ nm}$ , kun taas yksinkertaisen aerosolianturin vaihteluväliksi saatiin optimitilanteessa  $31\text{--}76\text{ nm}$  ( $\text{GSD} = 2,16$ ). Sen sijaan kuvasta 26 nähdään, että massakonsentraatiota mitattaessa anturin suorituskyky on heikko – sallituksi CMD:n vaihteluväliksi saadaan vain  $47\text{--}68\text{ nm}$  ja GSD:n muutos vaikuttaa mitattuun signaaliin huomattavasti. Anturin heikko suorituskyky massapitoisuuden mittauksessa oli odotettu tulos, koska anturin signaali on suunniteltu olemaan suoraan verrannollinen lukumääräkonsentraatioon, joka puolestaan ei ole verrannollinen massakonsentraatioon hiukkaskokojakauman muuttuessa.

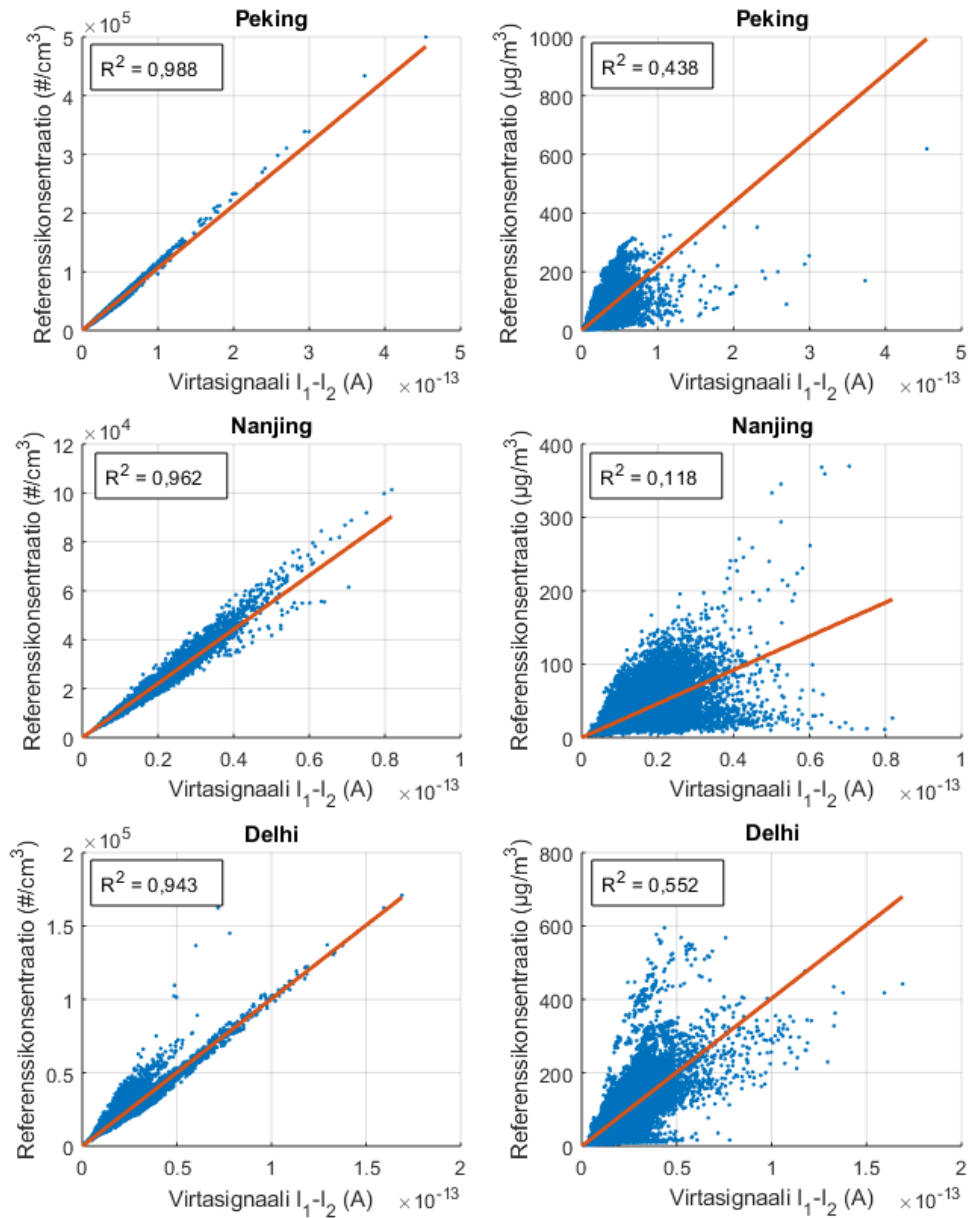


**Kuva 25:** NanoTracerin virtojen  $I_1$  ja  $I_2$  normalisoitu erosignaali  $I_1 - I_2$  yksimoodisen lognormaalin jakauman lukumääräkonsentraation pysyessä vakiona hiukkaskokovälillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40\%$  virherajojen sisällä, kun  $10\text{ nm} < \text{CMD} < 163\text{ nm}$ .



**Kuva 26:** NanoTracerin virtojen  $I_1$  ja  $I_2$  normalisoitu erosignaali  $I_1 - I_2$  yksimoodisen lognormaalin jakauman massakonsentraation pysyessä vakiona hiukkaskokovälillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40\%$  virherajojen sisällä, kun  $47\text{ nm} < \text{CMD} < 68\text{ nm}$ .





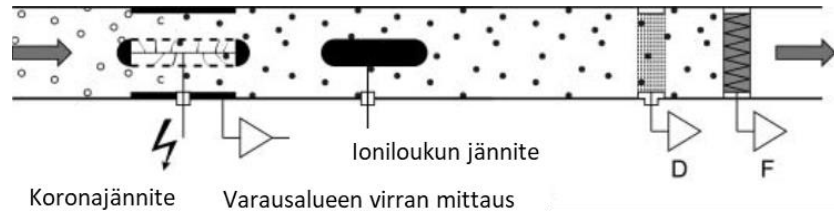
**Kuva 27:** NanoTracerin suorituskyky mitattaessa Pekingin, Nanjingin ja Delhin alle 1 µm hiukkasten lukumäärä- ja massakonsentraatioita. Selitysasteet ovat korkeita (>0,943) lukumääräkonsentraatioon verrattaessa. Massapitoisuutta mitattaessa selitysasteet ovat matalia.

Kuvassa 27 on esitetty NanoTracerin mallinnuksen tulokset käytettäessä Pekingistä, Nanjingista ja Delhistä kerättyä hiukkasjakaumadataa. Kuvasta nähdään, että NanoTracerin suorituskyky lukumääräkonsentraation mittauksessa on hyvä, selitysasteet vaihtelevat välillä 0,943-0,988. Massakonsentraation mittauksessa selitysasteet vaihtelevat välillä 0,118-0,552. Tämän mallinnuksen perusteella voidaan päätellä, että NanoTracer olisi pystynyt suoriutumaan hyvin näissä kolmessa kaupungissa pienhiukkasten lukumääräpitoisuuden määrittämisessä hiukkasjakaumadatan keräämisen

aikana. Sen sijaan massapitoisuuden määrittämiseen NanoTracer ei sovellu nykyisellä algoritmillaan. On kuitenkin ilmeistä, että kehittämällä NanoTracerin algoritmia laitteen kyvykkyyttä massapitoisuuden määrittämisessä voitaisiin nostaa merkittävästi.

### 3.4 miniature DiSC

Fierz et al. ovat esitelleet 2011 miniature DiSC -anturin, joka mittaa aerosolihiukkasia hyödyntäen kahta Faradayn kuppia: ensimmäiseen Faradayn kuppiin on sijoitettu diffuusiopatteri ja jälkimmäiseen perinteinen suodatin (ks. kuvat 28 ja 29) (Fierz et al. 2011). Molemmat kupit mittaavat niihin deposoituvista hiukkasista syntyvän sähkövirran. Näiden sähkövirtojen suhteesta voidaan päätellä mitattavan aerosolin jakauman CMD, kun jakauma oletetaan yksimoodiseksi lognormaaliksi jakaumaksi, jonka GSD on tunnettu.

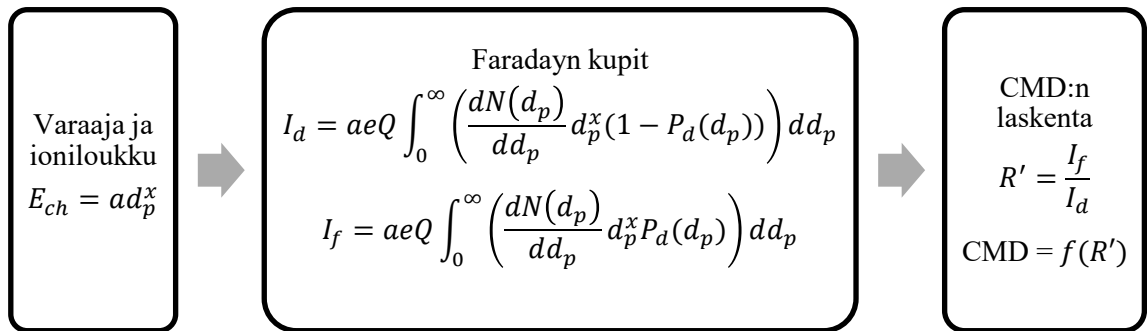


**Kuva 28:** miniature DiSC:n toimintaperiaate. Varattu aerosoli johdetaan kahteen eri detektioasteeseen: ensimmäinen detektioaste on ns. diffuusiioaste, johon osa hiukkasista deposoituu ja jälkimmäinen aste on perinteinen filteriaste. (mukaillen Fierz et al. 2011)

Diffuusiioasteen ja suodatinasteen sähkövirrat voidaan laskea kaavoilla

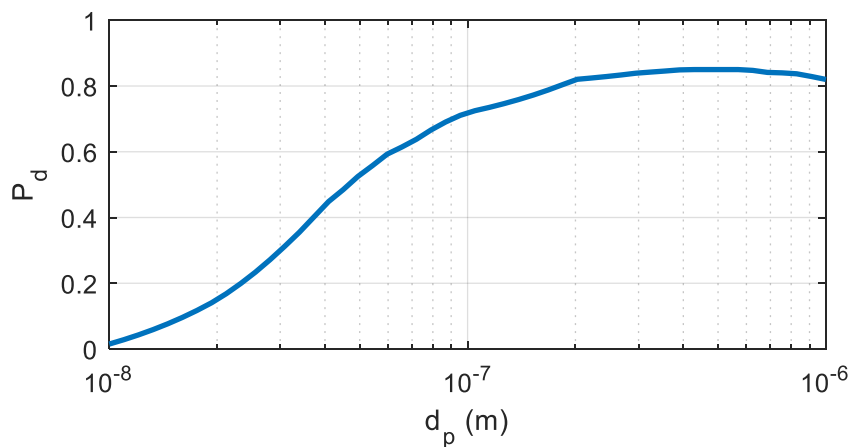
$$\begin{cases} I_d = eQ \int_0^\infty \left( \frac{dN(d_p)}{dd_p} E_{ch} (1 - P_d(d_p)) \right) dd_p \\ I_f = eQ \int_0^\infty \left( \frac{dN(d_p)}{dd_p} E_{ch} P_d(d_p) \right) dd_p \end{cases}, \quad (24)$$

joissa  $P_d(d_p)$  on diffuusiioasteen läpäisyfunktio ja varaustehokkuus  $E_{ch} = 0.015d_p^{1.125}$ . Kuvassa 30 on esitetty tässä mallinnuksessa käytetty miniature DiSC:n läpäisyfunktio. Koska detektioasteiden sähkövirrat ovat hiukkaskokoriippuvaisia, detektioasteiden virtojen suhde  $R' = I_f/I_d$  sisältää informaatiota mitattavien hiukkasten koosta. Olettamalla hiukkask jakauman olevan yksimoodinen lognormaali jakauma, jonka GSD on tunnettu, voidaan virtojen suhteesta päätellä mitattavan hiukkaskokojakauman CMD. Kuvassa 31 on mallinnettu normalisoidun lognormaalin jakauman (ks. kuva 10) CMD parametrin  $R'$  funktiona eri GSD:n arvoilla. Kuvasta 31 voidaan havaita, että CMD:n ja GSD:n yhteys ei ole aina yksiselitteinen – yhtä virtojen suhdetta  $R'$  voi vastata kaksi eri CMD:n arvoa. Tämä johtuu diffuusiopatterin ominaisuuksista: diffuusiopatterin läpäisyfunktio (ks. kuva 30) ei ole monotoninen.

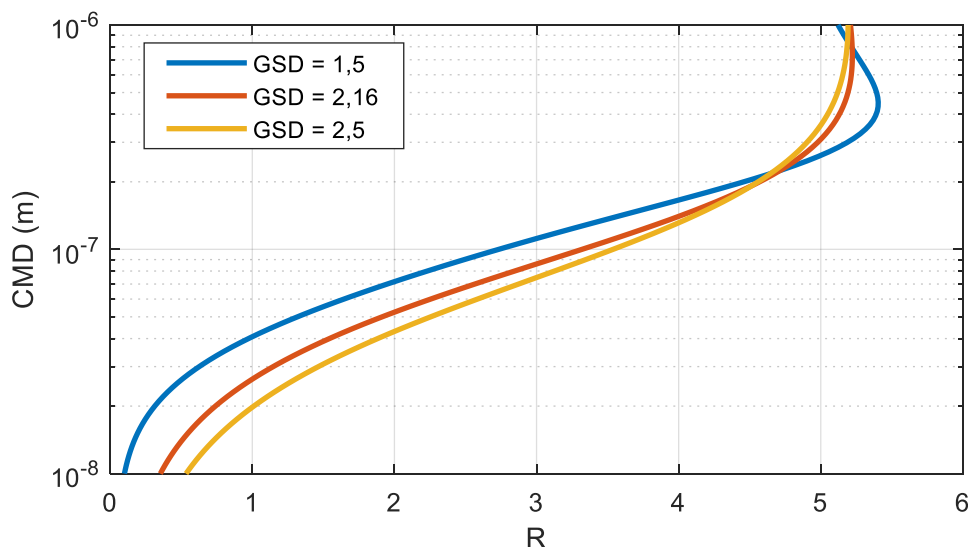


**Kuva 29:** miniature DiSC:n toiminnan malli. Faradayn kupit mittaavat sähkövirrat  $I_d$  ja  $I_f$ , joiden suhteesta saadaan parametri  $R'$ . Parametrasta  $R'$  päätellään jakauman CMD ennalta määritellyllä funktiolla  $f(R')$ .

Jotta parametrasta  $R$  voidaan päätellä mitatun jakauman CMD, GSD täytyy olettaa. Tässä mallinnuksessa GSD:ksi on oletettu 2,16. Kuvasta 31 voidaan nähdä, että kun GSD:n arvo on alle 2,16,  $R$  voi saada arvoja, joille ei ole määritelty CMD:n arvoa. Jotta myös näissä tilanteissa saataisiin anturin signaalille arvo, on CMD:lle määritelty vakioarvot  $CMD = 17 \text{ nm}$  kun  $R' < 0,35$  ja  $CMD = 400 \text{ nm}$ , kun  $R' > 5,4$ . Tätä approksimaatiota voitaisiin tarvittaessa tarkentaa: esimerkiksi oletetun GSD:n arvon tiedetään olevan liian pieni, jos  $R'$  saa arvon, jota ei ole määritelty kun  $GSD = 2,16$ .



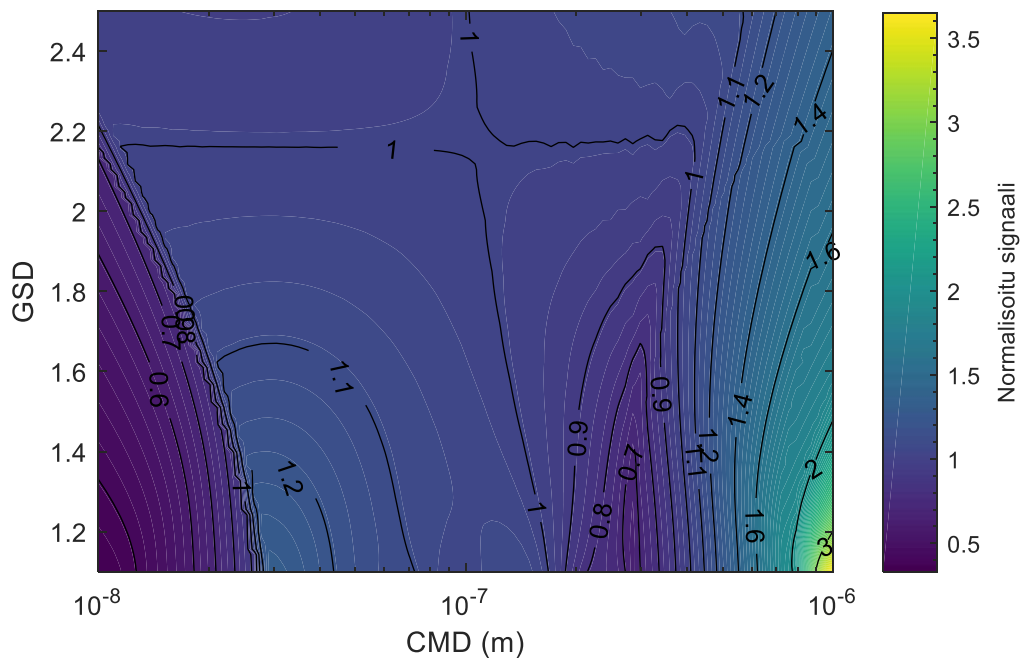
**Kuva 30:** Mallinnuksessa käytetty miniature DiSC:n diffuusioasteen läpäisyfunktio (mukaillen Fierz et al. 2011).



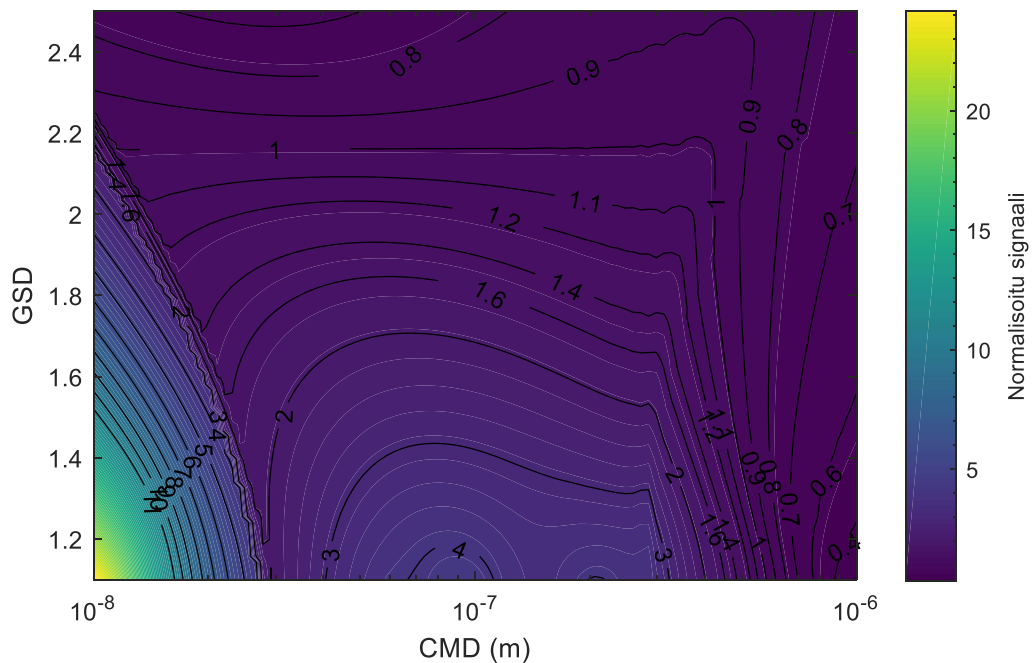
**Kuva 31:**  $CMD = f(R')$ . Kuvasta nähdään, että yhtä  $R'$ :n arvoa voi vastata kaksi eri  $CMD$ :n arvoa.

Edellä esitettyjen kaavojen ja oletuksien avulla on mallinnettu anturin lukumäärä- ja massavaste. Tulokset on esitetty kuvissa 32 ja 33. Kuvista saadaan miniature DiSC:n CMD:n sallituksi vaihteluväliksi lukumääräkonsentraatiota mitattaessa  $\pm 40$  % virherajoilla 10-790 nm ja massan mittausalueeksi 10-1000 nm. Oletetusti GSD:n ollessa 2,16 virhettä ei synny paitsi CMD:n arvojen ollessa hyvin suuria – tällöin kuvan 31 kuvaajassa yhtä  $R'$ :n arvoa vastaa kaksi eri CMD:n arvoa – mallinnuksessa näistä arvoista on valittu pienempi. Tästä syntyvää virhettä voitaisiin pienentää algoritmilla, joka muuttaa oletusta mitattavan jakauman GSD:stä, kun  $R'$ :n arvoa vastaavaa CMD:tä ei ole löydettävissä. Lukumääräkonsentraation mittauksen voidaan havaita olevan vähemmän herkkä GSD:n muutokselle kuin massakonsentraation - lukumääräkonsentraatiota mitattaessa on havaittavissa huomattavan suuri alue CMD:n ja GSD:n arvoja, joilla mittauksen virhe on vain  $\pm 10$  %.

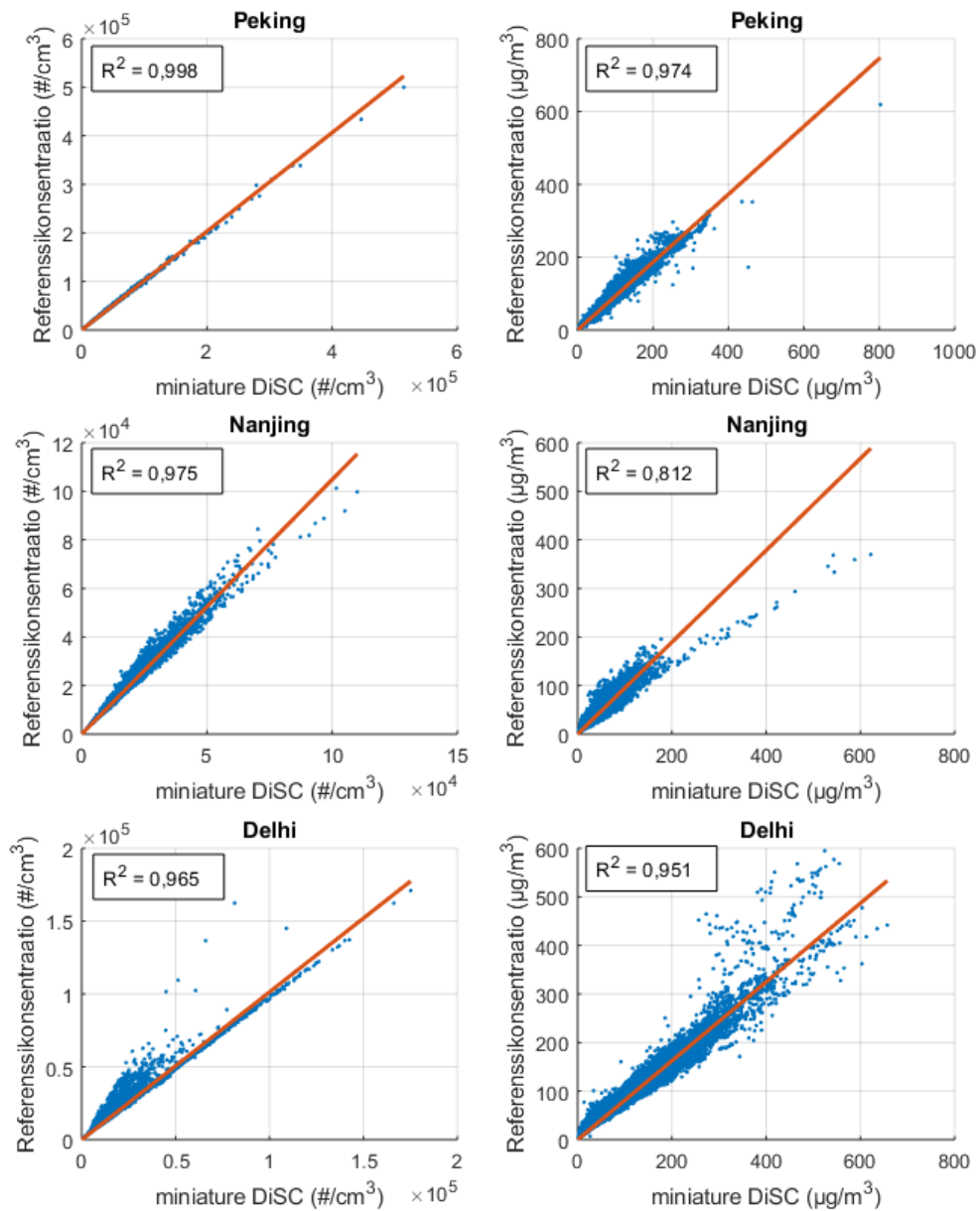
Teoreettisiin lognormaaleihin hiukkasjakaumiin perustuvien mallinnustuloksien valossa näyttäisi siltä, että miniature DiSC voisi soveltua mittaamaan aerosolihiukkasten lukumäärä- ja massakonsentraatiota useilla erilaisilla hiukkaskokojakaumilla. On kuitenkin muistettava, että käytetty mallinnusmenetelmä sekä miniDiSC:n laskenta olettavat hiukkaskokojakauman olevan yksihiippuinen lognormaali jakauma, minkä vuoksi hyvät tulokset olivat odotettuja. Esimerkiksi NanoTracerin vasteelle voisi myös kehittää samankaltaisen algoritmin, jolloin tuloksien pitäisi näyttää samansuuntaisilta.



**Kuva 32:** miniature DiSC:n mittaama normalisoitu lukumääräsignaali yksimoodisen lognormaalin jakauman lukumääräkonsentraation pysyessä vakiona hiukkaskokovälillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40\%$  virherajojen sisällä, kun  $10\text{ nm} < \text{CMD} < 790\text{ nm}$ .



**Kuva 33:** miniature DiSC:n mittaama normalisoitu massasignaali yksimoodisen lognormaalin jakauman massakonsentraation pysyessä vakiona hiukkaskokovälillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40\%$  virherajojen sisällä, kun  $10\text{ nm} < \text{CMD} < 1000\text{ nm}$  ja  $\text{GSD} > 1,9$ .



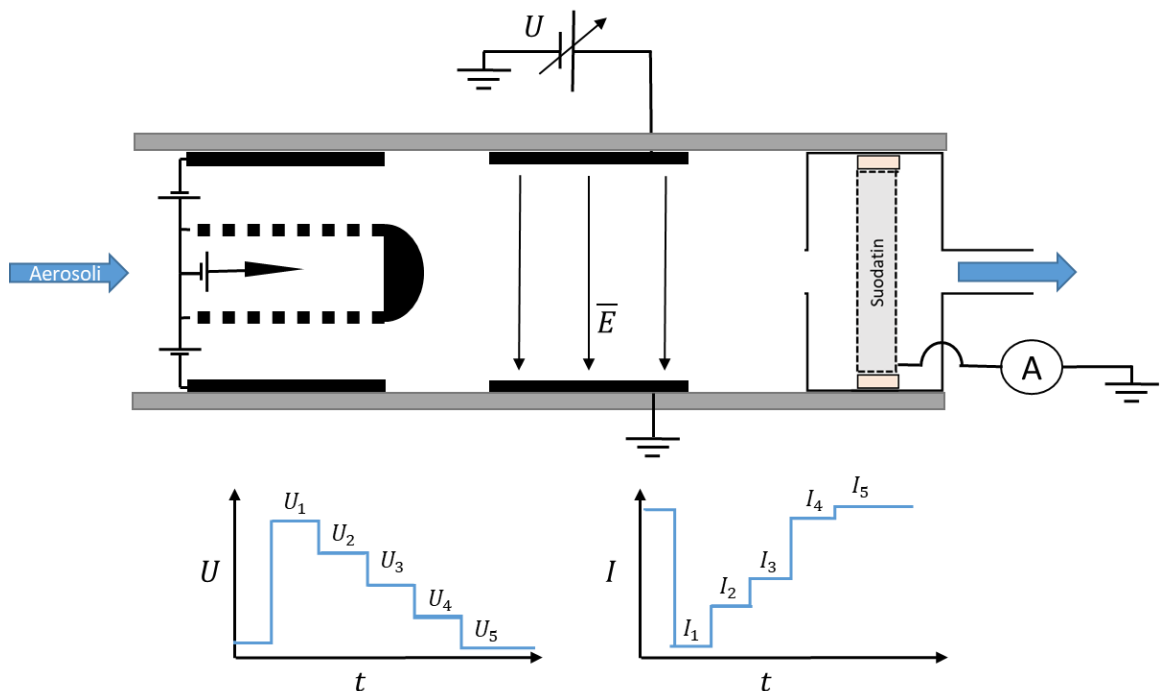
**Kuva 34:** miniature DiSC:n suorituskky mitattaessa Pekingin, Nanjingin ja Delhin alle 1 µm hiukkasten lukumäärä- ja massakonsentraatioita. Selitysasteet ovat korkeita (>0,965) lukumääräkonsentraatioon verrattaessa. Myös massapitoisuuden selitysasteet ovat korkeita (>0,951) lukuun ottamatta Nanjingin selitystetta  $R^2 = 0,812$ .

Kuvassa 34 on esitetty miniature DiSC:n mallinnuksen tulokset käyttäen Pekingistä, Nanjingista ja Delhistä kerättyä hiukkasjakaumadataa. Kuvasta nähdään, että miniature DiSC:n suorituskky lukumääräkonsentraation mittauksessa on hyvä, selitysasteet vaihtelevat välillä 0,965-0,998. Massakonsentraation mittauksessa selitysasteet vaihtelevat välillä 0,812-0,974. Myös massakonsentraation selitysasteet ovat korkeita lukuun ottamatta Nanjingin tulosta ( $R^2 = 0,812$ ). Tämän mallinnuksen perusteella

voidaan päätellä, että miniature DiSC olisi pystynyt suoriutumaan hyvin näissä kolmessa kaupungissa pienhiukkasten lukumääräpitoisuuden määrittämisessä hiukkasjakaumadatan keräämisen aikana. Sen sijaan suorituskky massapitoisuuden määrittämisessä näyttäisi olevan tässä kappaleessa kuvatulla algoritmilla huomattavan riippuvainen mittauspaikan olosuhteista.

### 3.5 EPS

Tämän työn yhteydessä kehitettiin uusi sähköinen aerosolianturi (Electrical Particle Sensor, EPS), jolla pyrittiin saavuttamaan hyvä suorituskky mitattaessa sekä pienhiukkasten lukumäärä- että massapitoisuutta ilmanlaatusovelluksissa. EPS koostuu epäsuorasta diffuusiovaraajasta, nollannen kertaluvun sähköisestä liikkuvuusanalysaattorista sekä suodattimella varustetusta Faradayn kupista (kuva 35). Saman kaltaista mekaanista rakennetta on hyödynnetty aiemminkin muun muassa tässä työssä aiemmin esitellyssä NanoTracerissa (Marra et al. 2010) sekä Lehtimäen (1987) kuvailemassa anturissa. Muuttamalla EPS:n liikkuvuusanalysaattorin jännitettä  $U$  portaittain myös hiukkasista Faradayn kupille syntyvä sähkövirta  $I$  muuttuu portaittain. Yhdistämällä tieto varaustehokkuudesta, liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioista eri jännitteillä sekä Faradayn kupin mittaamasta sähkövirrasta voidaan arvioida hiukkaskokojakauman muoto, sijainti sekä hiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuus. Samankaltaista portaittaista mittausrutiinia on aiemmin käytetty esimerkiksi sähköisessä aerosolianalysaattorissa (B. Y. H. Liu et al. 1976), jonka oleellisin ero EPS:ään nähden on ensimmäisen kertaluvun liikkuvuusanalysaattori nollannen kertaluvun sijasta.



**Kuva 35:** Uuden sähköisen aerosolianturin periaatepiirros. Aerosoli varataan epäsuoralla koronavaraajalla, jonka jälkeen aerosoli saapuu sähköiseen

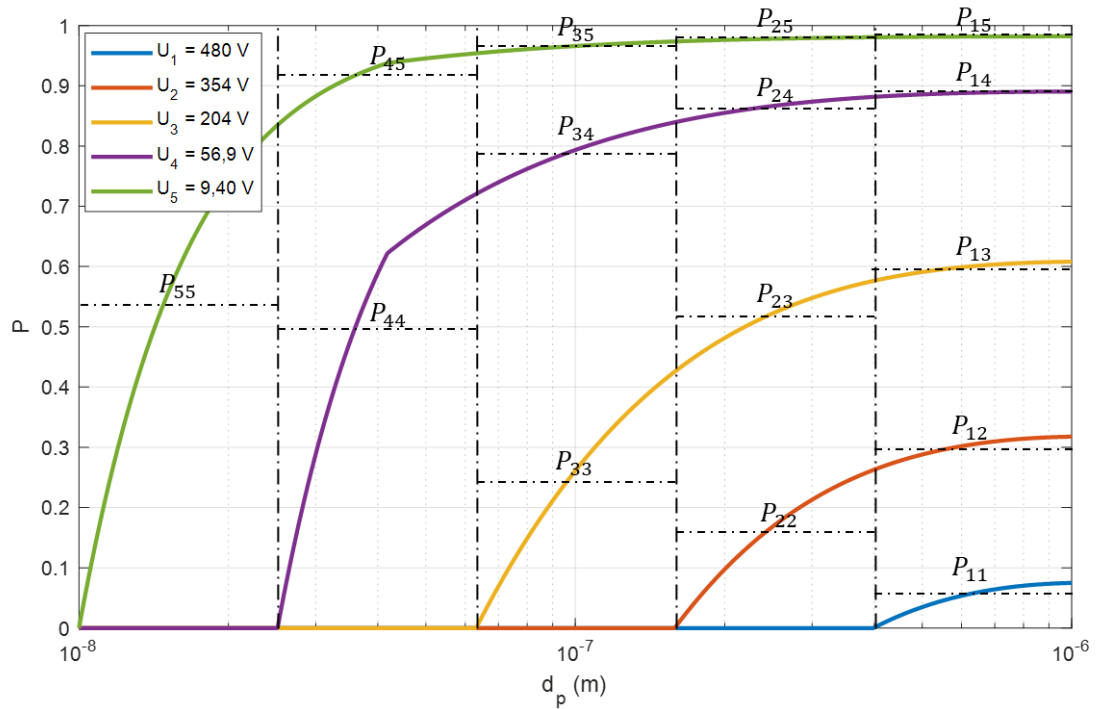
*liikkuvuusanalysaattoriin. Liikkuvuusanalysaattorin läpäisseiden hiukkasten varaus mitataan Faradayn kupilla. Liikkuvuusanalysaattorin jännitettä muutetaan portaattain ( $U_{1...5}$ ) jolloin myös hiukkasista Faradayn kupille syntyvä sähkövirta muuttuu portaattain ( $I_{1...5}$ ). Sähkövirroista  $I_{1...5}$  pystytään pääättelemään mitatun aerosolijakauman muoto sekä lukumäärä- ja massakonsentraatio.*

EPS:n mallinnuksessa oletetaan, että anturille ei päädy hiukkasia kokoalueen 10 nm – 1 µm ulkopuolelta. Varaajan varaustehokkuuden oletetaan edustavan hiukkasten todellista varaustehokkuudeksi on oletettu  $E_{ch} = 0,015d_p^{1,125}$ . Hiukkaskoille, joilla varaustehokkuus on alle 1 varaustehokkuudeksi oletetaan 1. Liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktio voidaan laskea kaavan 21 avulla valitsemalla analysaattorikohtaiseksi vakioksi  $\frac{L_{pl}}{vd_{pl}} = 4,98 \cdot 10^7$  s/m. Liikkuvuusanalysaattorin jännitteet on valittu siten, että analysaattorin läpäisyfunktioiden nollakohdat sijaitsevat tasavälin hiukkaskokovälillä 10 nm – 1 µm (ks. kuva 36). Tällöin viidellä eri analysaattorin jännitteellä ( $U_{1...5}$ ) saadaan muodostumaan viisi hiukkaskokobiniä, jotka on esitetty taulukossa 1 ja kuvassa 36.

**Taulukko 1:** EPS:n mallinnuksessa käytetyt hiukkaskokobinit.

Binin numero	Hiukkaskoon alaraja (nm)	Hiukkaskoon yläraja (nm)
1	480	1000
2	354	480
3	204	354
4	57	204
5	9,4	57





**Kuva 36:** EPS:n eri hiukkaskokobinejä vastaavat liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktiot ja niitä vastaavat analysaattorin jännitteet  $U_{1...5}$ . Pystysuorat katkoviivat kuvaavat hiukkaskokobinien rajoja ja vaakasuorat katkoviivat kunkin hiukkaskokobinin keskimääräistä läpäisyä eri jännitteen arvoilla.

Eri hiukkaskokobinien hiukkasista syntyvät sähkövirrat  $I'_{1...5}$  saadaan laskettua kaavoilla

$$\begin{aligned}
 I'_1 &= (I'_{11} + I'_{12} + I'_{13} + I'_{14} + I'_{15})/P_{15} \\
 I'_2 &= (I'_{22} + I'_{23} + I'_{24} + I'_{25})/P_{25} \\
 I'_3 &= (I'_{33} + I'_{34} + I'_{35})/P_{35} \\
 I'_4 &= (I'_{44} + I'_{45})/P_{45} \\
 I'_5 &= (I'_{55})/P_{55},
 \end{aligned} \tag{24}$$

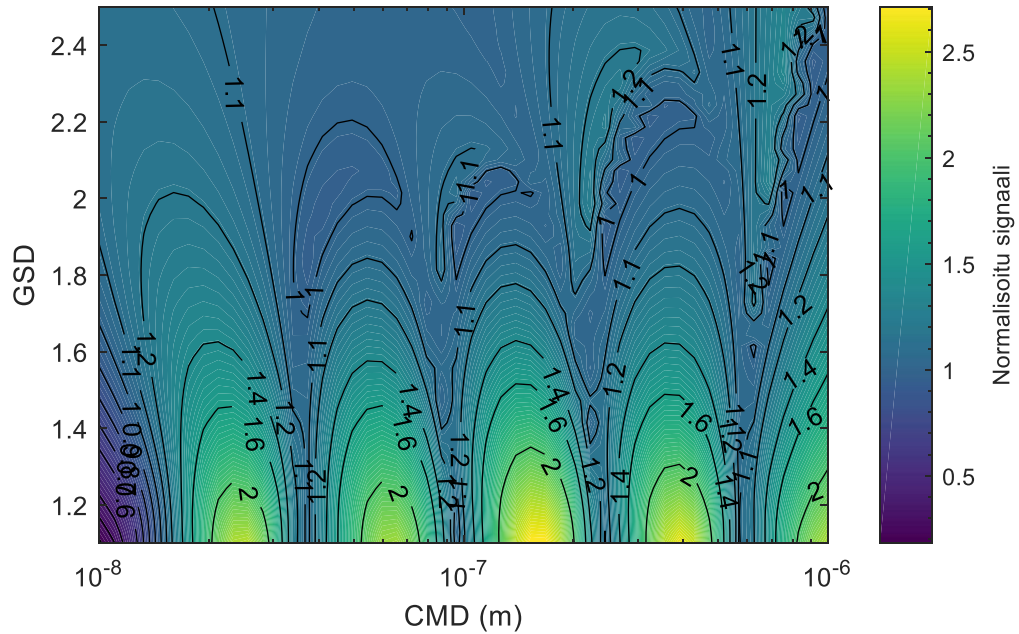
joissa sähkövirtojen  $I'_{ij}$  voidaan ajatella vastaavan kuvan 36 liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioiden binikohtaisia keskimääräisiä läpäisyjä  $P_{ij}$ . Sähkövirrat  $I'_{ij}$  voidaan laskea kaavoilla

$$\begin{aligned}
I'_{11} &= I_1 \\
I'_{12} &= \left( \frac{P_{12}}{P_{11}} - 1 \right) I'_{11} \\
I'_{22} &= I_2 - I'_{11} - I'_{12} \\
I'_{13} &= \left( \frac{P_{13}}{P_{12}} - 1 \right) I'_{12} \\
I'_{23} &= \left( \frac{P_{23}}{P_{22}} - 1 \right) I'_{22} \\
I'_{33} &= I_3 - I'_{11} - I'_{12} - I'_{13} - I'_{22} - I'_{23} \\
I'_{14} &= \left( \frac{P_{14}}{P_{13}} - 1 \right) I'_{13} \\
I'_{24} &= \left( \frac{P_{24}}{P_{23}} - 1 \right) I'_{23} \\
I'_{34} &= \left( \frac{P_{34}}{P_{33}} - 1 \right) I'_{33} \\
I'_{44} &= I_4 - I'_{11} - I'_{12} - I'_{13} - I'_{14} - I'_{22} - I'_{23} - I'_{24} - I'_{33} - I'_{34} \\
I'_{15} &= \left( \frac{P_{15}}{P_{14}} - 1 \right) I'_{14} \\
I'_{25} &= \left( \frac{P_{25}}{P_{24}} - 1 \right) I'_{24} \\
I'_{35} &= \left( \frac{P_{35}}{P_{34}} - 1 \right) I'_{34} \\
I'_{45} &= \left( \frac{P_{45}}{P_{44}} - 1 \right) I'_{44} \\
I'_{55} &= I_5 - I'_{11} - I'_{12} - I'_{13} - I'_{14} - I'_{15} - I'_{22} - I'_{23} - I'_{24} - I'_{25} - I'_{33} - I'_{34} - I'_{35} - I'_{44} - I'_{45}.
\end{aligned} \tag{25}$$

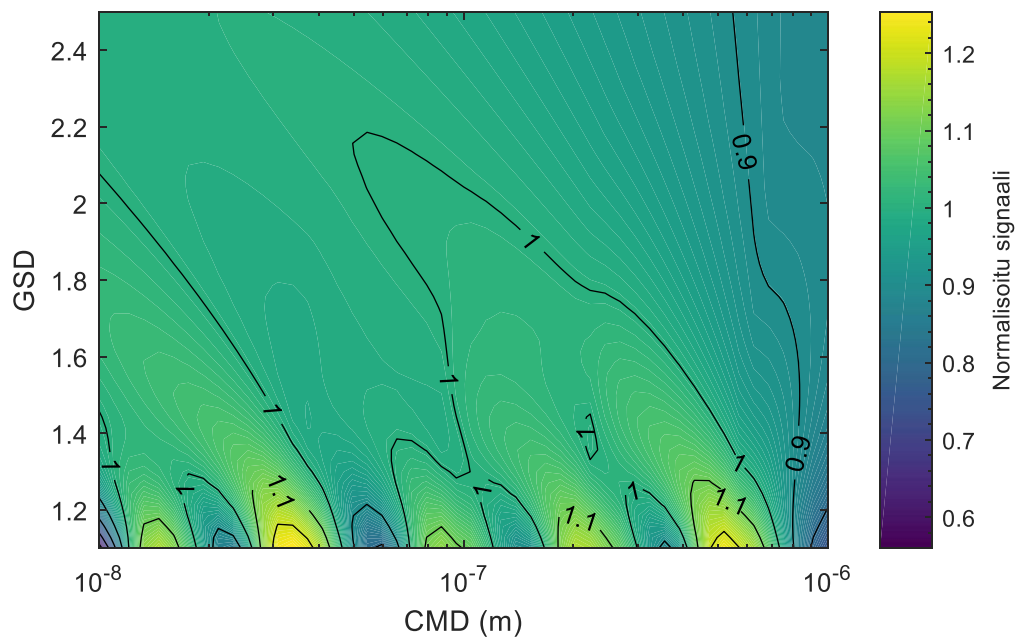
Mikäli jokin sähkövirroista  $I'_{ij}$  saa negatiivisen arvon, tämä sähkövirta muutetaan nolllaksi ennen seuraavan  $I'_{ij}$  virran laskemista. Kaavojen 24 ja 25 avulla lasketut binikohtaiset sähkövirrat  $I'_{1...5}$  voidaan muuttaa helposti hiukkasten lukumääräpitoisuudeksi kaavan 20 avulla. Saatu lukumääräjakauma muunnetaan massajakaumaksi olettaen hiukkasten olevan pyöreitä ja yksikkötiheyksisiä. Algoritmissa ei tehdä oletuksia jakauman lognormaaliudesta tai moodien lukumäärästä.

Edellä esitettyjen kaavojen avulla on mallinnettu anturin normalisoitu vaste teoreettisilla lognormaaleilla jakaumilla lukumäärä- ja massakonsentraation ollessa vakio. Mallinnustulokset on esitetty kuvissa 37 ja 38. Anturin lukumäärävasteen havaitaan pysyvän  $\pm 40$  % virherajojen sisällä koko hiukkaskokovälillä, kun jakauman  $GSD > 1,7$ . Kun  $GSD$  on alle 1,7, lukumääräjakauman mittauksessa voi syntyä yli 40 % virhettä. Tämä virhe syntyy, kun hiukkaskokojakauma on leveydeltään samaa luokkaa tai kapeampi kuin mittauksessa käytetty hiukkaskokobini. Anturin massavasteen havaitaan pysyvän  $\pm 20$  % virherajojen sisällä koko mallinnusalueella ( $10 \text{ nm} < \text{CMD} < 1000 \text{ nm}$ ,  $1,1 < GSD < 2,5$ ). Myös massavasteessa voidaan havaita syntyvän virhettä, kun hiukkaskokobinit ovat liian kapeita mitattavaan jakaumaan nähden – virheen suuruus on kuitenkin pienempi kuin lukumäärää mitattaessa. Teoreettisiin jakaumiin perustuvan

mallinnuksen perusteella näyttää siltä, että anturin lukumäärä- ja massakonsentraation mittaustarkkuus olisi riittävä mittaamaan useita erilaisia aerosolijakaumia, kunhan mitattava jakauma on riittävän leveä käytettyihin biniväleihin nähden.

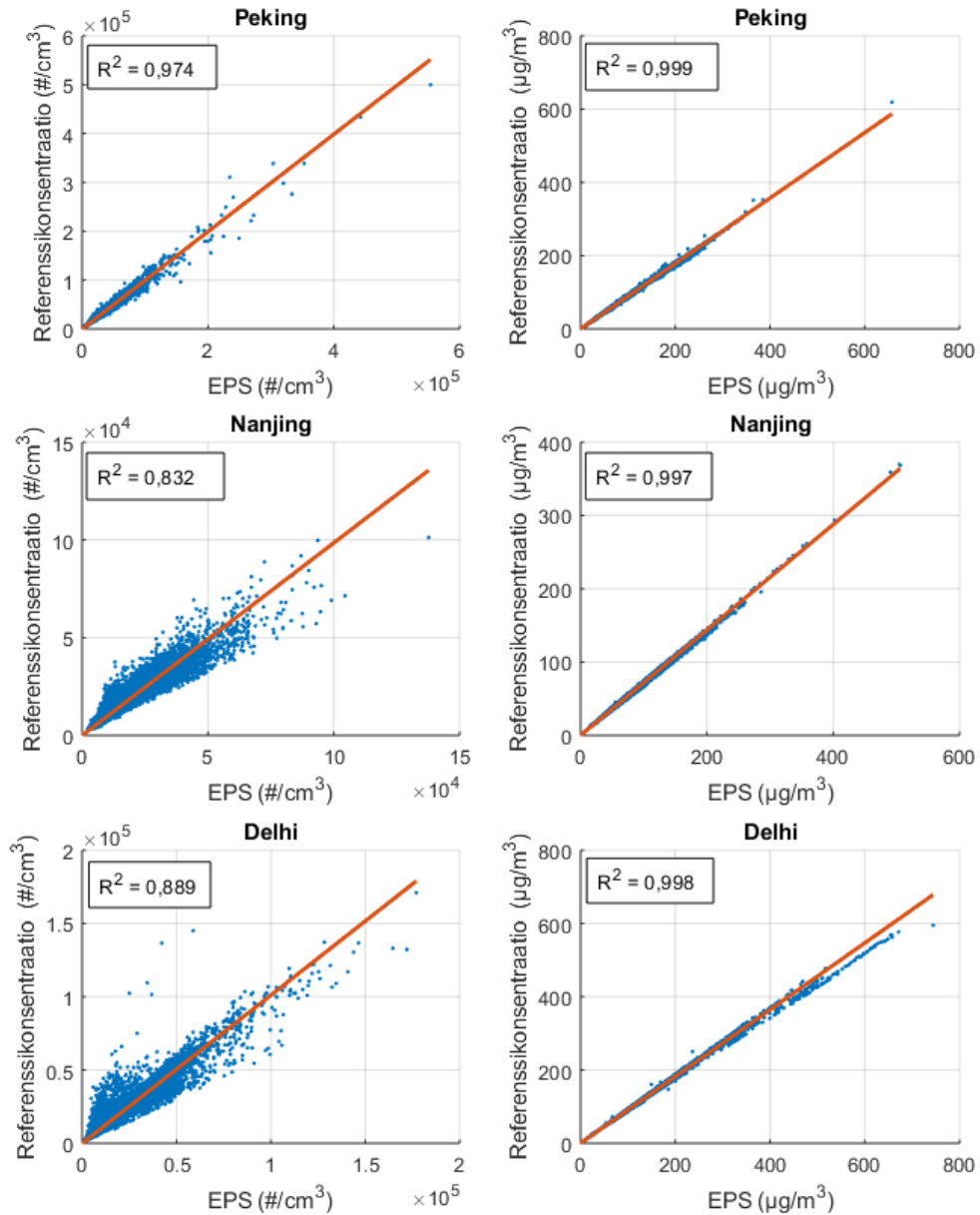


**Kuva 37:** EPS:n mitaama normalisoitu lukumääräsignaali yksimoodisen lognormaalin jakauman lukumääräkonsentraation pysyessä vakiona hiukkaskokovälillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ . Signaalin virhe pysyy  $\pm 40\%$  virherajojen sisällä, kun  $10\text{ nm} < \text{CMD} < 1000\text{ nm}$  ja  $\text{GSD} > 1,7$ .



**Kuva 38:** EPS:n mitaama normalisoitu lukumääräsignaali yksimoodisen lognormaalin jakauman massakonsentraation pysyessä vakiona hiukkaskokovälillä  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ .

Signaalin virhe pysyy  $\pm 20\%$  virherajojen sisällä, kun  $10\text{ nm} < \text{CMD} < 1000\text{ nm}$  ja  $1,1 > \text{GSD} > 2,5$ .



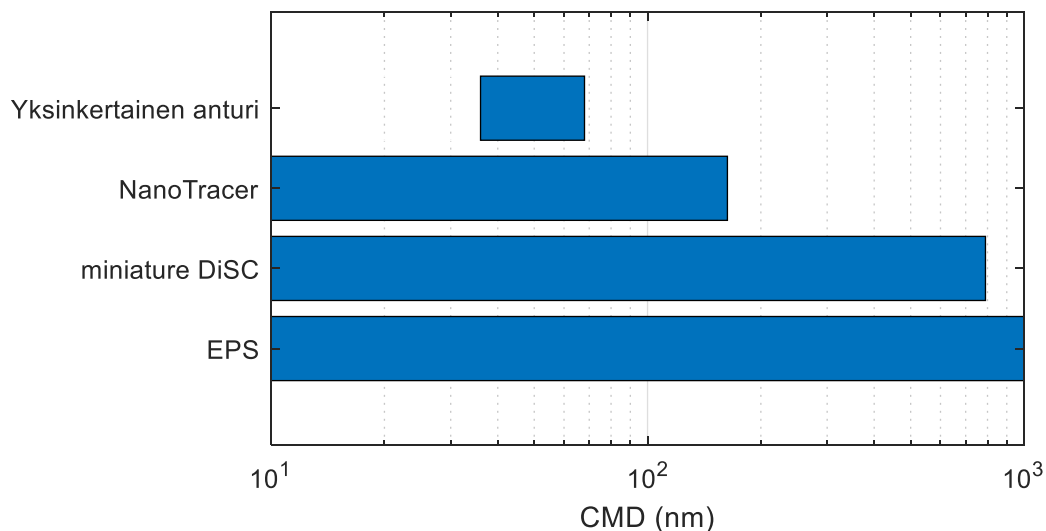
**Kuva 39:** EPS:n suorituskyky mitattaessa Pekingin, Nanjingin ja Delhin alle  $1\text{ }\mu\text{m}$  hiukkasten lukumäärä- ja massakonsentraatioita. Lukumääräpitoisuutta mitattaessa selitysaste saa arvoja välillä 0,832-0,974. Massapitoisuutta mitattaessa selityasteet ovat huomattavan korkeita,  $R^2 \geq 0,997$ .

Kuvassa 39 on esitetty EPS:n mallinnuksen tulokset käyttäen Pekingistä, Nanjingista ja Delhistä kerättyä hiukkasjakaumadataa. Kuvasta nähdään, että EPS:n suorituskyky lukumääräkonsentraation mittauksessa on melko vaihteleva, selitysasteet vaihtelevat välillä 0,832-0,974. Massakonsentraatiota mitattaessa selitysasteet ovat olleet

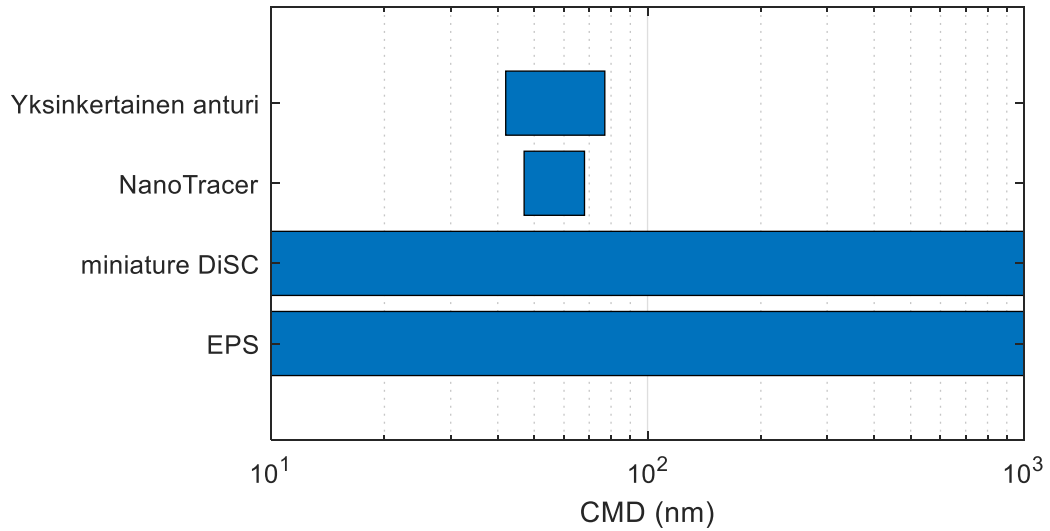
huomattavan korkeita ollen välillä 0,997-0,999. Tämän mallinnuksen perusteella voidaan päätellä, että EPS olisi pystynyt suoriutumaan hyvin näissä kolmessa kaupungissa pienhiukkasten massapitoisuuden määrittämisessä hiukkasjakaumadatan keräämisen aikana. Lukumääräpitoisuutta mitattaessa suorituskky oli oleellisesti heikompi. Lukumääräpitoisuuden mittaustarkkuuden parantamiseksi olisi mahdollista implementoida EPS:ään samankaltainen algoritmi, kuin NanoTracerissa tai miniature DiSC:ssa on käytössä (ks. 3.3 NanoTracer ja 3.4 miniature DiSC). Kummankaan algoritmin käyttöönotto ei vaatisi suuria muutoksia edellä esiteltyyn mittausrutiiniin. Mittausrutiinia muokkaamatta olisi myös mahdollista soveltaa koneoppimista esimerkiksi neuroverkkojen muodossa anturin virtasignaalin muuttamiseksi lukumäärä- ja massajakaumaksi kuten Zhang et al. (2017) ovat menestyksekkäästi osoittaneet.

### 3.6 Anturien mallinnustuloksien vertailu

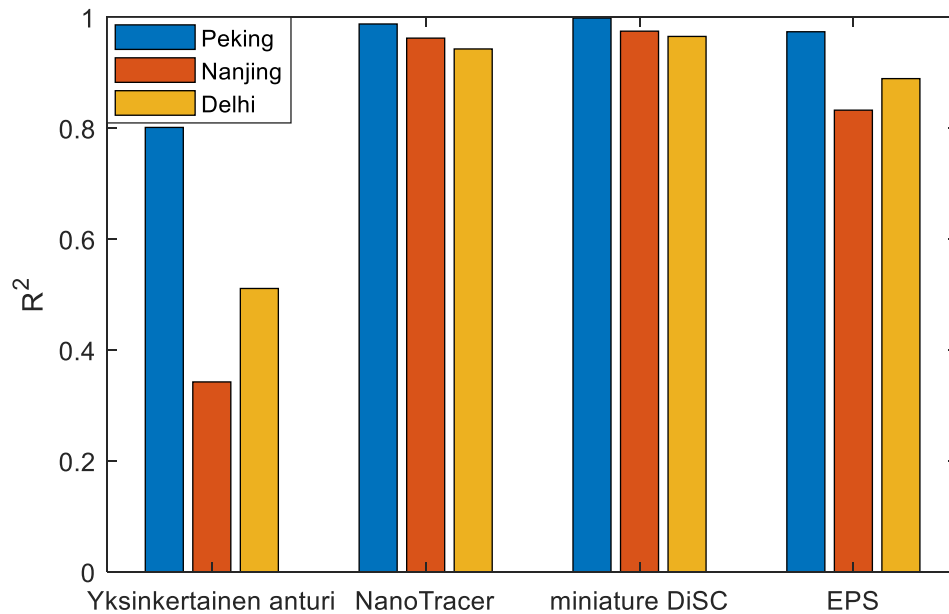
Aiemmin esiteltyjen anturien teoreettisiin jakaumiin perustuvan mallinnuksen tulokset on esitetty kuvissa 40 ja 41 CMD:n vaihteluvälinä, jolloin lukumäärä- tai massapitoisuuden virhe on alle 40 %, kun jakauman GSD = 2,16. Kuvasta 40 nähdään, että lukumäärää mitattaessa yksinkertaisen sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin sallittu CMD:n vaihteluväli on pienin, 42-77 nm. NanoTracerille sallittu CMD:n vaihteluväli on 10-163 nm, miniature DiSC:lle 10-790 nm ja EPS:lle 10-1000 nm. Kuvasta 41 puolestaan nähdään, että massapitoisuutta mitattaessa  $\pm 40$  % virherajoihin johtava CMD:n vaihteluväli on yksinkertaiselle anturille 42-77 nm, NanoTracerille 10-163 nm, miniature DiSC:lle 10-790 nm ja EPS:lle 10-1000 nm.



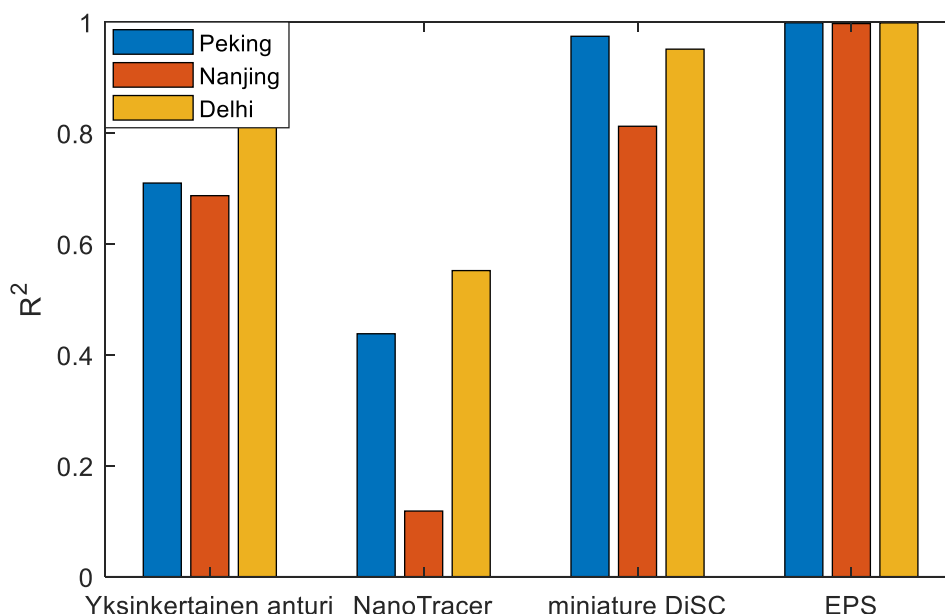
**Kuva 40:** CMD:n vaihteluväli, jolla anturien mittaamien lukumääräkonsentraatioiden virheet pysyvät  $\pm 40$  % virherajojen sisällä, kun GSD = 2,16. Yksinkertaisen anturin varaustehokkuudelle on oletettu  $E_{ch} \propto d_p^{1,5}$ .



**Kuva 41:** CMD:n vaihteluväli, jolla anturien mittaamien massakonsentraatioiden virheet pysyvät  $\pm 40\%$  virherajojen sisällä, kun  $GSD = 2,16$ . Yksinkertaisen anturin varaustehokkuudelle on oletettu  $E_{ch} \propto d_p^{1,5}$ .



**Kuva 42:** Antureiden suorituskky selitysasteella ilmaistuna mitattaessa lukumääräpitoisuutta Pekingissä, Nanjingissa ja Delhissä.



**Kuva 43:** Antureiden suorituskyyky selitysteella ilmaistuna mitattaessa massapitoisuutta Pekingissä, Nanjingissa ja Delhissä.

Kuvissa 42 ja 43 on esitetty anturien mallinnetut suorituskyyvyt mitattaessa lukumäärä- ja massapitoisuutta Pekingissä, Nanjingissa ja Delhissä. Kuvasta 42 voidaan havaita, että lukumääräkonsentraatiota mitattaessa NanoTracer ja miniature DiSC saivat korkeimmat selitysteiden arvot näissä kaupungeissa. Myös EPS:n selitysteite oli varsin korkea. Sen sijaan yksinkertaisen anturin selitysteite oli matala ja vaihtelee paljon kaupungista riippuen.

Kuvasta 43 nähdään anturien suorituskyyvyt massakonsentraation mittauksessa. NanoTracerin suorituskyyky massakonsentraatiota mitattaessa oli odotetusti huono (ks. 3.3 NanoTracer). Yksinkertainen aerosolianturi pärjasi massapitoisuuden mittauksessa hieman lukumääräpitoisuutta paremmin keskimääräisen selitysteiden ollessa n. 0,7. Miniature DiSC:n selitysteite oli keskimäärin 0,9, mitä voidaan pitää hyvänä tuloksena. EPS:n selitysteiteet massapitoisuutta määrittäessä olivat huomattavan korkeita ollen keskimäärin 0,998.

Mallinnustuloksien perusteella voidaan todeta, että yksinkertaisen aerosolianturin lukumäärä- ja massakonsentraatiomittaus on herkkä jakauman muutoksille ja näin ollen se soveltuu parhaiten mittaustilanteisiin, joissa jakauma on muuttumaton sekä tunnettu. NanoTracer puolestaan soveltuu lukumäärän mittaukseen melko hyvin, kun jakauman CMD on alle 160 nm. Odotetusti NanoTracerin mittaama signaali kuvaa huonosti massapitoisuutta mutta on huomattava, että NanoTracerin kyvykkyyttä massapitoisuuden määrittämisessä voitaisiin helpokosti parantaa implementoimalla NanoTraceriin samankaltainen algoritmi, kuin miniature DiSC:ssa on käytössä. Sekä miniature DiSC että EPS näyttävät tämän mallinnuksen perusteella soveltuvan pienhiukkasten massa- ja

lukumääräpitoisuuden määrittämiseen laajalla kokoalueella, molempien teoreettinen CMD:n sallittu vaihteluväli kattaa lähes koko hiukkasvälin 10 nm – 1 µm GSD:n ollessa 2,16. Lisäksi mallinnetut selitysasteet mitattaessa Pekingin, Nanjingin ja Delhin alle 1 µm hiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuutta olivat varsin korkeita.



## 4. EPS:n KARAKTERISOINTI

Tämän työn yhteydessä toteutettiin ja karakterisoitiin kappaleessa 3.5 kuvatun kaltainen sähköiseen detektioon perustuvan aerosolianturin prototyyppi (EPS). Anturin toimintaperiaate ja oleelliset komponentit on esitetty kappaleessa 3.5. Tässä kappaleessa esitellään anturin sekä anturin eri osien karakterisoinnin mittaussuunnitelmat sekä karakterisoinnin tulokset. Anturin rakenteen yksityiskohtaisempi kuvaus sekä suunnitteluprosessin kuvaus on rajattu pois tämän työn sisällöstä.

### 4.1 Faradayn kuppi ja elektrometri

Tässä kappaleessa esitellään työssä käytetyn suodattimella varustetun Faradayn kupin ja elektrometrin karakterisoinnin mittausjärjestely sekä mittauksen tulokset. Karakterisoitua Faradayn kuppia hyödynnettiin myöhemmin karakterisoitaessa EPS:n diffuusiovaraaja ja liikkuvuusanalysaattori sekä osana EPS-laitteistoa.

Mittaus toteutettiin kuvan 44 mukaisella mittausjärjestelyllä (Högström et al. 2014). Topas ATM 220 -pirskottimella pirskotettiin vettä, jonka jälkeen pirskottamisesta syntyneet vesipisarot kuivattiin Topas DDU 570 -diffuusiokuivaimella. Kuivatusta vesipisaroista jäljelle jääneet residuaalihiukkaset kulkivat siltalaimentimen läpi SMPS-laitteistolle (TSI Scanning Mobility Particle Size Spectrometer 3938), jonka avulla pystyttiin valitsemaan residuaalihiukkasten muodostamasta jakaumasta haluttu hiukkaskoko. Hiukkaskooksi valittiin 50 nm, joka sijaitsi pirskottimen muodostaman jakauman huipun oikealla puolella (ks. kuva 45). Valitsemalla hiukkaskoko jakauman laskevalta reunalta pyrittiin minimoimaan SMPS:n läpäisevien monivaraustuneiden hiukkasten määrä. SMPS-laitteiston jälkeen yhden positiivisen alkeisvarauksen omaavat 50 nm hiukkaset johdettiin staattisen sekoittimen sekä virtauksenjakajan (TSI Flow Splitter 3708) kautta Faradayn kupille ja kondensaatiohiukkaslaskurille (TSI CPC 3750). Säättämällä siltalaimentimen laimennussuhdetta saatiin muutettua Faradayn kupille ja CPC:lle tulevien hiukkasten lukumäärää.

Hyödyntämällä Boltzmannin tasapainovarausjakaumaa ja kuvassa 45 esitettyä jakaumaa monivaraustuneiden hiukkasten vaikutuksen laskemiseen saadaan tulokseksi, että tässä mittauksessa SMPS:n läpäisseiden hiukkasten keskimääräinen varausluku ei ollut tasan yksi vaan n. 1,05. Tämä aiheuttaa +5 % suuruisen systemaattisen virheen CPC:n lukumääräkonsentraatiosta laskettavaan sähkövirtaan. Tätä virhettä ei ole korjattu tässä työssä esitetyistä mittauksista.

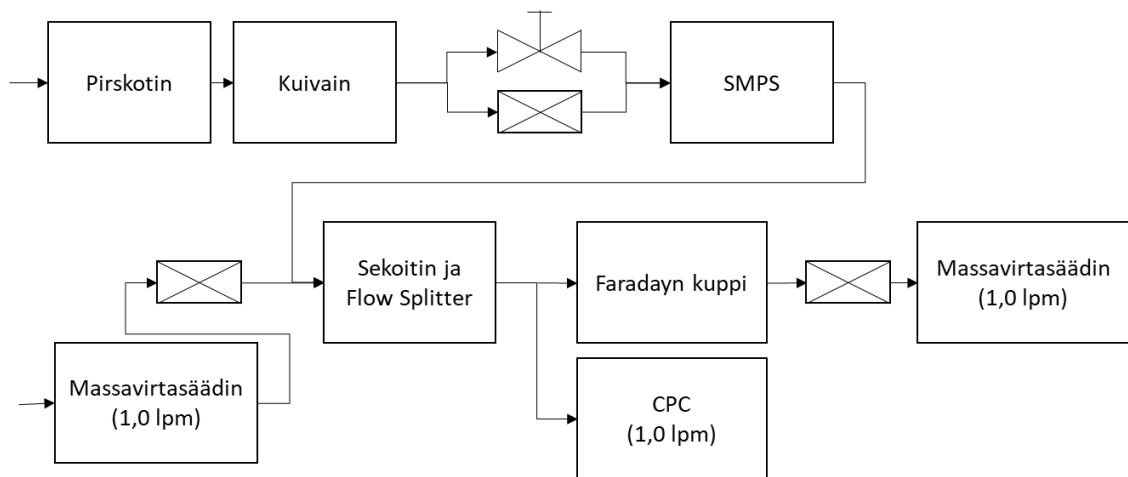
CPC:n mittaamasta pitoisuudesta laskettiin hiukkasten Faradayn kupilla aiheuttaman sähkövirran suuruus olettaen, että kaikki hiukkaset ovat yhdesti varautuneita ( $n = 1$ ) ja

Faradayn kupin suodattimen keräystehokkuus on 100 %. Tällöin varattujen hiukkasten virtauksesta koostuvan sähkövirran suuruus saatiin laskettua kaavalla

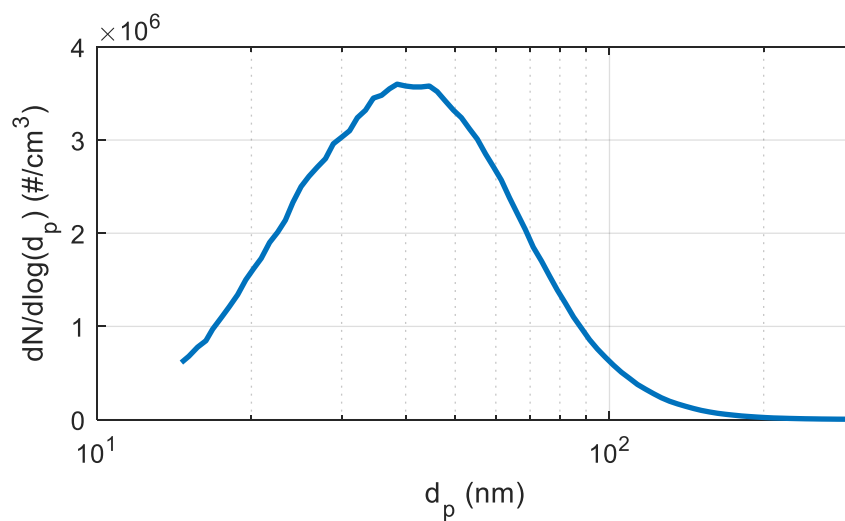
$$I = ne\dot{V}_F N_{CPC}, \quad (26)$$

jossa  $\dot{V}_F$  on Faradayn kupin tilavuusvirtaus ja  $N_{CPC}$  CPC:n mitaama lukumääräpitoisuus.

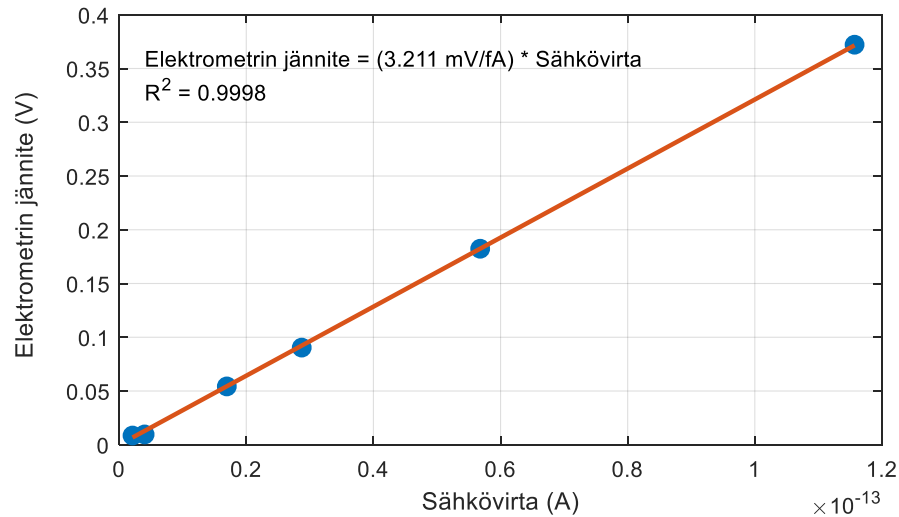
Kuvassa 46 on esitetty mitattu elektrometrin jännite varatuista hiukkasista aiheutuneen sähkövirran funktiona (kaava 26). Mittapisteisiin on sovitettu origon kautta kulkeva suora, jonka selitysasteeksi on saatu  $R^2 = 0,9998$ . Sovitesuorasta elektrometrin ja Faradayn kupin herkkyydeksi saatiin 3,211 mV/fA. Kytentäkaavion perusteella laskettuna elektrometrin odotettu herkkyys oli 2,9 mV/fA.



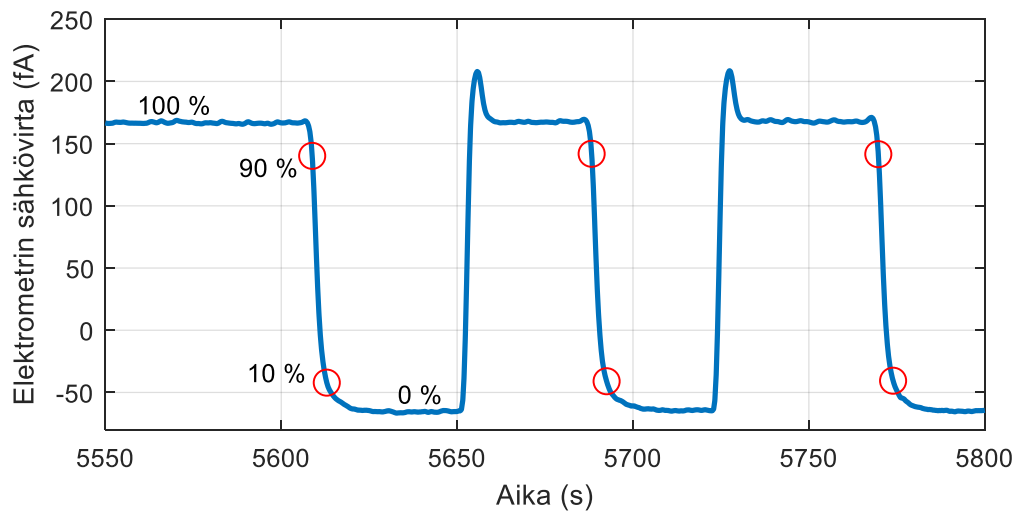
**Kuva 44:** Faradayn kupin ja elektrometrin karakterisoinnissa käytetty mittausjärjestely.



**Kuva 45:** Pirskotimen ja kuivaimen tuottama hiukkasjakauma SMPS:llä mitattuna.



**Kuva 46:** Elektrometrin jännite Faradayn kupin sähkövirran funktiona.



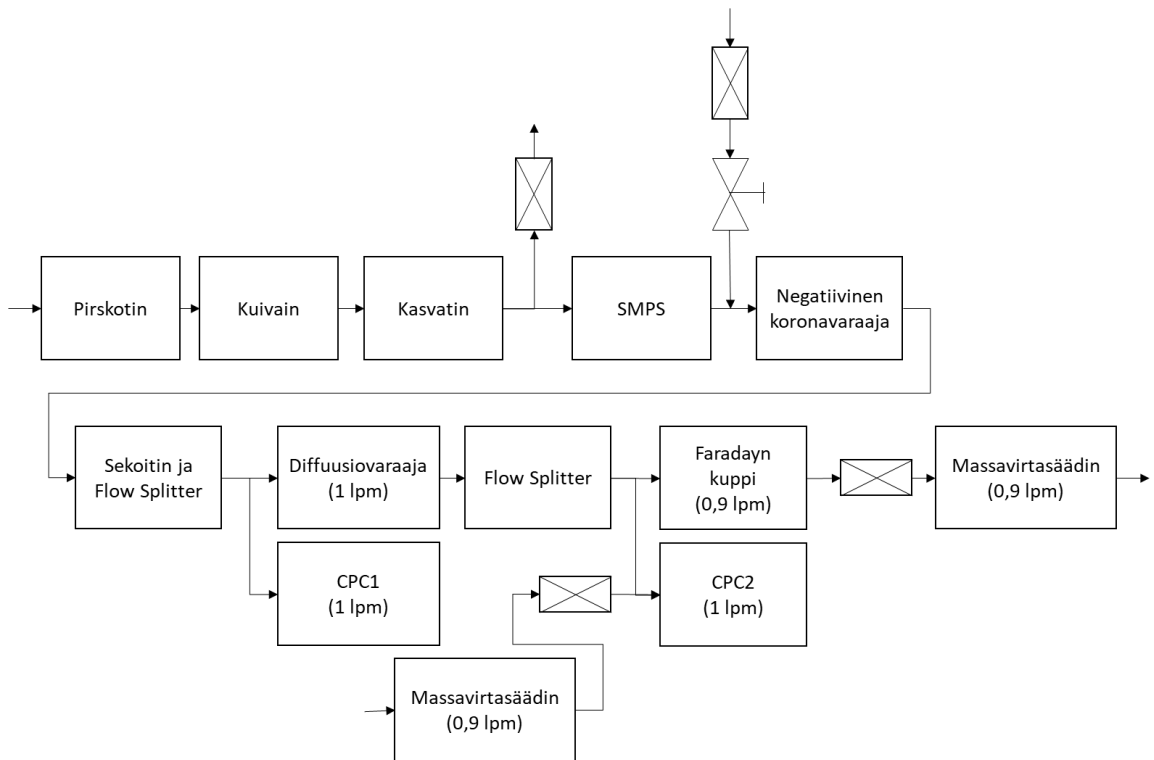
**Kuva 47:** Elektrometrin mitaama sähkövirtasignaali määritettäessä nousuaikaa. Signaaliin on merkitty 10 % ja 90 % signaalitasoja vastaavat ajanhetket punaisilla ympyröillä. Elektrometrin nousuajaksi saatiin  $t_{90\ldots 10\%} = 4,2\text{ s}$ .

Kuvassa 44 esitetyllä mittausjärjestelyllä mitattiin myös elektrometrin nousuaika. Nousuaika mitattiin asettamalla SMPS:n liikkuvuusanalysointorin jännite nolleen, jolloin hiukkaspitoisuus ja sitä kautta hiukkasten aiheuttama sähkövirta Faradayn kupilla muuttui nolaksi lähes välittömästi. Tällöin elektrometrin signaalista saatiin määritettyä nousuajaksi  $t_{90\ldots 10\%} = 4,2\text{ s}$  keskihajonnan ollessa 0,05 s (ks. kuva 47). Lisäksi mitatuista elektrometrisignaaleista arvioitiin visuaalisesti elektrometrin nollavirtakohinan (peak-to-peak) olevan suuruusluokkaa  $\pm 1\text{ fA}$  näytteistystaajuuden ollessa 1 Hz.

## 4.2 Varaaja

EPS:n varaaja on epäsuora positiivinen koronavaraja. Tilavuusvirtaus varaajan läpi oli 1 lpm. Koronapurkauksen sähkövirta oli 1,0  $\mu\text{A}$  ja koronapurkauksen vastaelektrodi oli 60 V potentiaalissa. 60 V potentiaali valittiin, koska tällöin 20 nm hiukkasilla havaittiin varaustehokkuuden maksimi.

Varaajan varaustehokkuus  $E_{ch}$  mitattiin kuvan 48 mukaisella mittausjärjestelyllä. Topas ATM 220 pirsottimella pirsotettiin vettä, jonka jälkeen pirsottamisesta syntyneet vesipisarot kuivatettiin Topas DDU 570 diffuusiokuivaimella. Kuivatusta vesipisaroista jäljelle jääneet residuaalihiukkaset johdettiin kasvattimelle. Kasvattimessa (Yli-Ojanperä 2012, s. 13-14) residuaalihiukkasten pinnalle kondensoitiin haihdutus-tiivistystekniikalla dioktyylisebacaattia, jotta hiukkasten koko saatiin kasvatettua sopivaksi. Kasvatetuista hiukkasista valittiin haluttu hiukaskoko SMPS-laitteistolla (TSI Scanning Mobility Particle Size Spectrometer 3938). SMPS-laitteen ominaisuuksista johtuen SMPS:n läpäisseet hiukkaset olivat enimmäkseen yhden positiivisen alkeisvarauksen omaavia. Jotta hiukkasten alkuperäisellä varauksella ei olisi merkittävää vaikutusta mitattuun varaustehokkuuteen (C. Qi et al. 2009, Järvinen et al. 2014), SMPS:n läpäissyt positiivisesti varautunut aerosoli varattiin ei-kaupallisella negatiivisella koronavarajalla. Negatiivisen koronavarajan jälkeen monodisperssi negatiivisesti varattu näyteaerosoli jaettiin kahteen eri näytelinjaan staattisen sekoittimen ja virtauksenjakajan yhdistelmällä (TSI Flow Splitter 3708). Ensimmäisessä näytelinjassa mitattiin näyteaerosolin lukumääräpitoisuus ennen varaajaa ensimmäisellä kondensaatiohiukkaslaskurilla CPC1 (TSI CPC 3750). Toisessa näytelinjassa oli kalibroitava diffuusiovaraaja, jonka lävitse näyteaerosoli kulki varautuen positiivisesti. Varaajan jälkeen positiivisesti varautunut aerosoli jaettiin virtauksenjakajalla suodattimella varustetulle Faradayn kupille sekä toiselle kondensaatiohiukkaslaskurille.



**Kuva 48:** Diffuusiovaraajan varaustehokkuuden, läpäisyn ja keskimääräisen varausluvun määrittämiseksi käytetty mittausjärjestely.

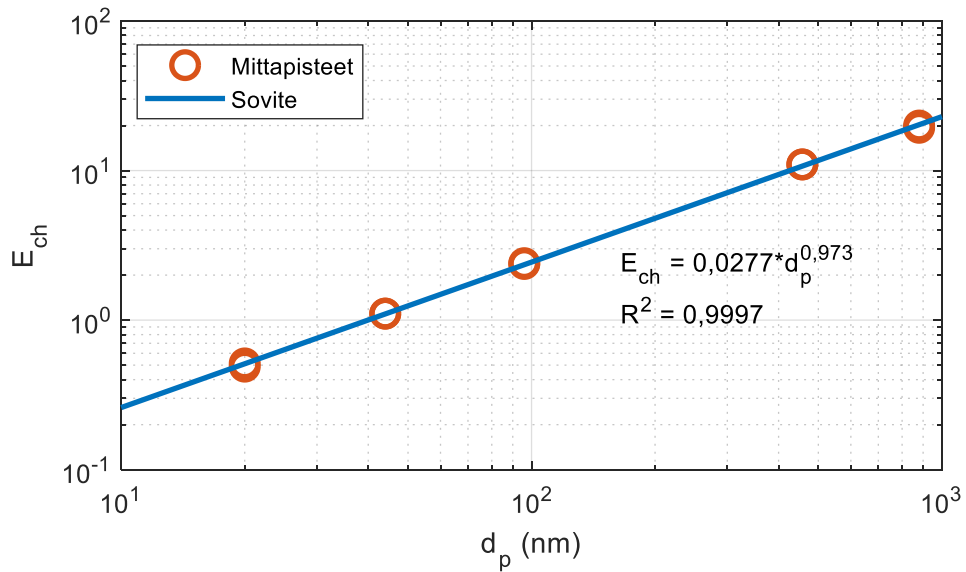
Varaustehokkuus mitattiin hiukkaskokovälillä 20-880 nm viidessä eri pisteessä edellä esitellyllä koejärjestelyllä. Varaustehokkuus saatiin laskettua kaavalla

$$E_{ch} = P_{ch} \bar{n} = \frac{I_F}{e \dot{V}_F N_{CPC1}}, \quad (26)$$

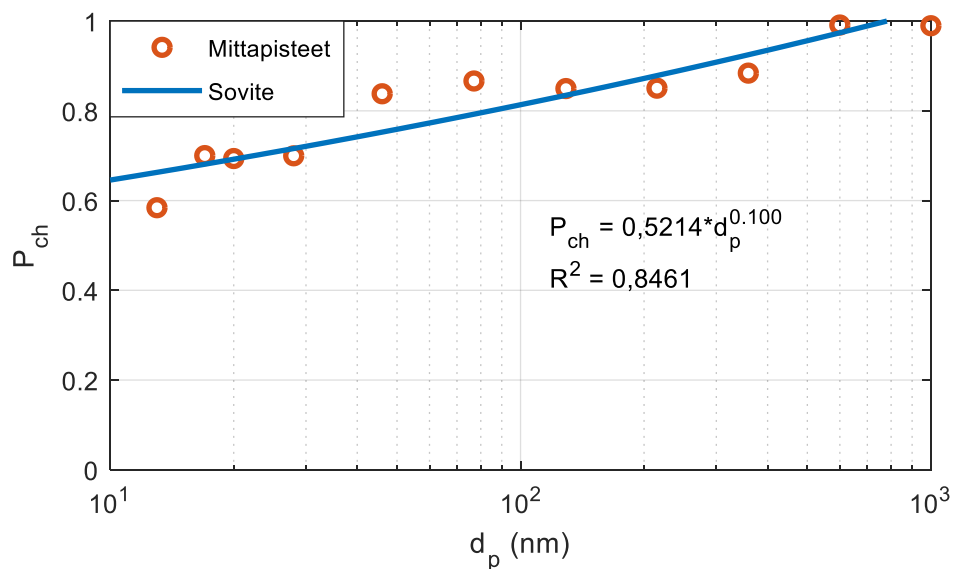
jossa  $I_F$  on Faradayn kupin mittaama sähkövirta,  $\dot{V}_F$  tilavuusvirtaus Faradayn kupin lävitse ja  $N_{CPC1}$  CPC1:n mittaama lukumääräkonsentraatio ennen diffuusiovaraajaa. Varaustehokkuuden lisäksi samalla koejärjestelyllä mitattiin diffuusiovaraajan läpäisy  $P_{ch}$  hiukkaskokovälillä 13-1000 nm. Varaajan läpäisy saatiin laskettua kaavalla

$$P_{ch} = \frac{N_{CPC2}}{r_{CPC2} N_{CPC1}}, \quad (27)$$

jossa  $N_{CPC2}$  on CPC2:n mittaama lukumääräpitoisuus ja  $r_{CPC2}$  CPC2:n näytevirtauksen laimennussuhde (1:10). Edelleen laskemalla mitatun varaustehokkuuden  $E_{ch}$  ja varaajan läpäisyn  $P_{ch}$  osamäärä saatiin selville varaajan hiukkasille tuottama keskimääräinen varausluku  $\bar{n}$ .



**Kuva 49:** EPS:n diffuusiovaraajan varaustehokkuus hiukkaskoon funktiona.



**Kuva 50:** EPS:n diffuusiovaraajan läpäisy  $P_{ch}$  hiukkaskoon funktiona.

Kuvassa 49 on esitetty varaajan varaustehokkuus hiukkaskoon funktiona. Mitattuihin pisteisiin on sovitettu funktio  $E_{ch} = 0,0277 * d_p^{0,973}$  ( $[d_p] = \text{nm}$ ) pienimmän neliösumman menetelmällä. Sovitteen selitysteeksi on saatu  $R^2 = 0,9997$ , mitä voidaan pitää hyvin korkeana. Mitattua varaustehokkuutta voidaan pitää varsin tyypillisenä epäsuoralle diffuusiovaraajalle (vrt. esim NanoTracer ja miniature DiSC).

Kuvassa 50 on esitetty varaajan läpäisy  $P_{ch}$  hiukkaskoon funktiona. Mitattuihin pisteisiin on sovitettu potenssifunktio  $P_{ch} = 0,5214 * d_p^{0,100}$  ( $[d_p] = \text{nm}$ ). Potenssifunktion selityste mitatulle pisteille on 0,8461, mitä voidaan pitää kohtalaisena. Varaajan läpäisy  $1 \mu\text{m}$  hiukkasille näyttäisi olevan lähes 100 %, mistä voidaan päätellä varaajassa

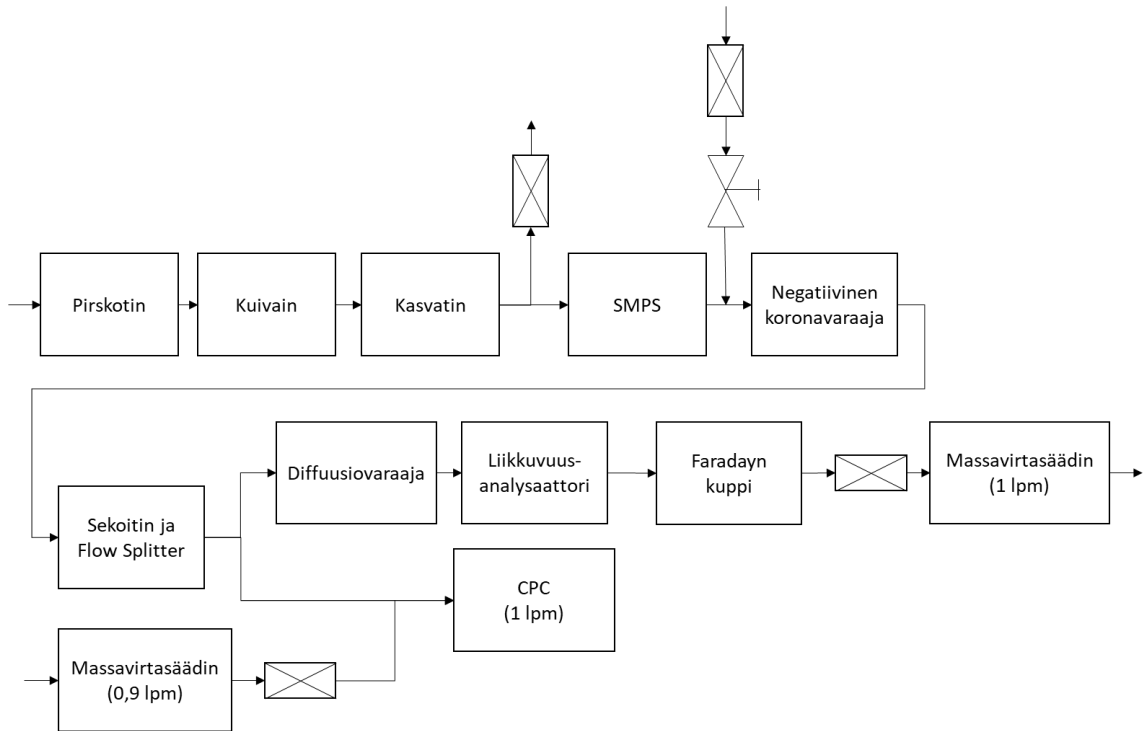
tapahtuvien inertiaalisten häviöiden olevan lähes merkityksettömiä kokoalueella 10 nm – 1 µm, koska tyypillisesti inertiaaliset häviöt kasvavat hiukkaskoon kasvaessa. Hiukkaskoon pienentyessä myös varaajan läpäisy pienenee. Tämän voidaan tulkita johtuvan kahdesta eri tekijästä: ensimmäinen on hiukkasten sähköisten häviöiden lisääntyminen sähköisen liikkuvuuden kasvaessa eli tämän varaajan kohdalla hiukkaskoon pienentyessä. Toinen tekijä on diffuusiohäviöiden lisääntyminen hiukkaskoon pienentyessä (diffuusiokerroin kasvaa hiukkaskoon pienentyessä).

Varaajan hiukkasille tuottamalle keskimääräiselle varausluvulle  $\bar{n}$  saadaan laskettua varaustehokkuuden  $E_{ch}$  ja varaajan läpäisyn  $P_{ch}$  sovitteiden suhteesta yhtälö  $\bar{n} = 0,0531 * d_p^{0,873}$  ( $[d_p] = \text{nm}$ ). Tämä yhtälö on tarpeen laskettaessa diffuusiovaraajan hiukkasille tuottamaa keskimääräistä sähköistä liikkuvuutta. On kuitenkin huomattava, että todellisuudessa varaaja tuottaa aina tietylle hiukkaskoolle varausjakauman, jonka keskimääräistä varauslukua  $\bar{n}$  kuvaa.

### 4.3 Liikkuvuusanalysaattori

EPS:n liikkuvuusanalysaattori oli nollannen kertaluvun sähköinen liikkuvuusanalysaattori. Virtaus analysaattorin lävitse oli 1 lpm ja jännite oli säädettävissä välillä 0,1-500 V. Liikkuvuusanalysaattorin dimensiot vastaavat kappaleen 3.5 mallinnuksessa käytettyjä liikkuvuusanalysaattorin dimensioita ( $\frac{L_{pl}}{vd_{pl}} = 4,98 * 10^7 \text{ s/m}$ ).

Liikkuvuusanalysaattorin karakterisoinnissa käytetty mittausjärjestely on esitetty kuvassa 51. Mittausjärjestelyn näyteaerosolin generointi, hiukkaskoon valinta ja näyteaerosolin negatiivinen varaaminen vastasi diffuusiovaraajan karakterisoinnissa käytettyä järjestelyä (ks. kuva 48 ja kpl 4.2 Varaaja). Sekoittimen ja virtauksenjakajan jälkeen ensimmäisessä haarassa mitattiin monodisperssin näyteaerosolin lukumääräpitoisuus CPC:llä (TSI CPC 3750). Toisessa haarassa olivat aiemmin karakterisoitu diffuusiovaraaja, liikkuvuusanalysaattori sekä Faradayn kuppi. Liikkuvuusanalysaattorin jännitettä muutettiin portaittain välillä 0,1 – 500 V eri hiukkaskoilla, jolloin saatiin selville liikkuvuusanalysaattorin jännitteen vaikutus liikkuvuusanalysaattorin läpäisseiden hiukkasten Faradayn kupilla aiheuttaman sähkövirran ja hiukkaspitoisuuden välillä. Tästä edelleen voitiin laskea liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktiot eri hiukkaskoille ja jännitteille.



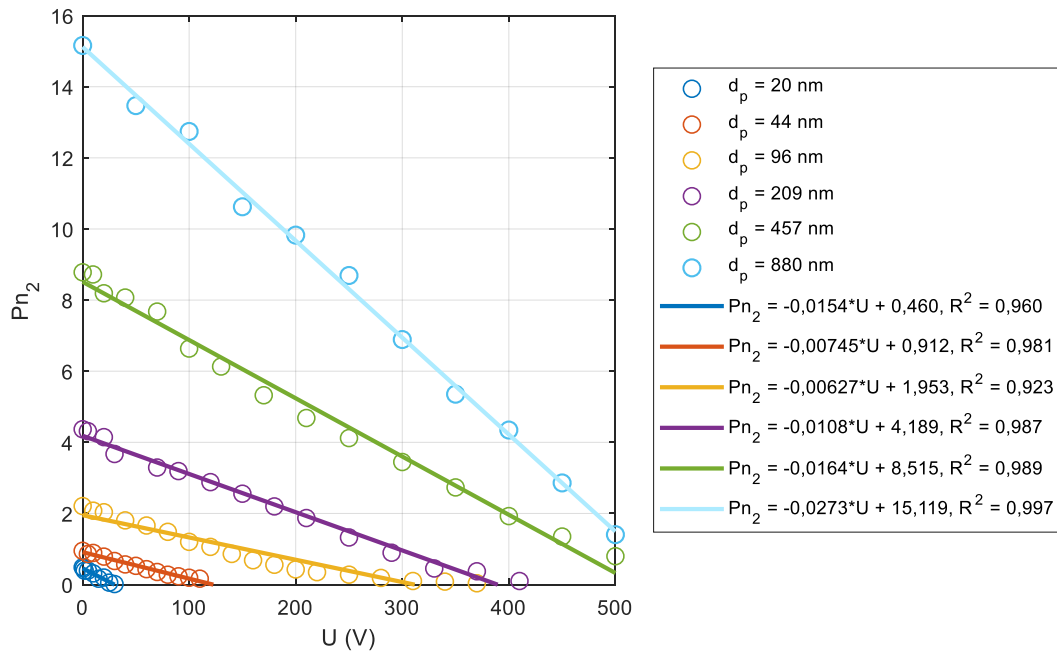
**Kuva 51:** Liikkuvuusanalysaattorin karakterisoinnissa käytetty mittausjärjestely.

Liikkuvuusanalysaattorin jälkeisen Faradayn kupin sähkövirrasta ja CPC:n mittaamasta lukumääräpitoisuudesta voidaan laskea liikkuvuusanalysaattorin jälkeinen keskimääräinen liikkuvuusanalysaattorin läpäisyn ja varausluvun tulo

$$P\bar{n}_2 = \frac{I_F r_{CPC}}{e\dot{V}_F N_{CPC}}, \quad (28)$$

jossa  $I_f$  on Faradayn kupin sähkövirta,  $N_{CPC}$  CPC:n mittaama lukumääräpitoisuus ja  $r_{CPC}$  CPC:n näytevirtauksen laimennussuhde (1:10). Kuvassa 52 on esitetty Faradayn kupin sähkövirroista ja CPC:n lukemista lasketut  $P\bar{n}_2$  -arvot eri hiukkaskoille liikkuvuusanalysaattorin jännitteen funktiona. Mitattuihin pisteisiin on sovitettu suorat, joiden yhtälöt ja selitysasteet ovat nähtävissä kuvassa 52.





**Kuva 52:** Liikkuvuusanalysaattorille mitatut  $P\bar{n}_2$  -arvot jännitteen funktiona eri hiukkaskoilla.

Jotta liikkuvuusanalysaattoria voidaan hyödyntää hiukkasjakauman mittauksessa, on määritetyt  $P\bar{n}_2$  funktiot muutettava liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioiksi. Tässä työssä liikkuvuusanalysaattorin kokonaisläpäisyfunktio määritellään

$$P_{tot}(d_p, U) = P_0(d_p)P_e(d_p, U) = \frac{P\bar{n}_2}{P\bar{n}_1} = \frac{P\bar{n}_2}{E_{ch}}, \quad (29)$$

jossa  $P_e(d_p, U)$  on liikkuvuusanalysaattorin sähköisistä ominaisuuksista aiheutuva sähköinen läpäisyfunktio ja  $P_0(d_p)$  liikkuvuusanalysaattorin jännitteestä riippumaton eli muista kuin sähkökentän aiheuttamista häviöistä aiheutuva läpäisyfunktio. Jaettaessa hiukkasten aiheuttamat sähkövirrat hiukkaskokobineihin kappaleessa 3.5 kuvatun algoritmin mukaisesti, tulee kaavoissa 24 ja 25 esiintyvät läpäisyfunktioiden arvot ymmärtää nimenomaan sähköisten läpäisyfunktioiden arvoina. Liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioiden laskemiseksi kehitettiin kuvan 52 sovitefunktioihin perustuva empiirinen malli, jonka avulla  $P\bar{n}_2$  voidaan laskea jännitteen funktiona kaikille hiukkaskoille kokovälillä 10 nm – 1  $\mu$ m. Mallin mukaan:

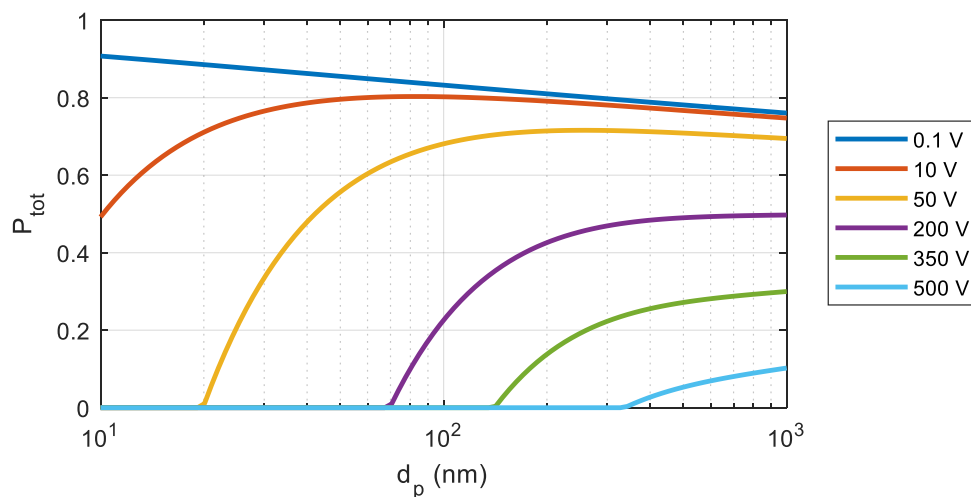
$$\begin{aligned} P\bar{n}_2 &= kU + b, \quad ([U] = V) \\ b &= 0,02766 * d_p^{0,93326}, \quad ([d_p] = \text{nm}) \\ k' &= -87689 * bZ(d_p, n) + 0,00775273, \quad \left([Z] = \frac{\text{m}^2}{V_s}\right). \end{aligned} \quad (30)$$

Kaavassa 30 esiintyvää sähköistä liikkuvuutta  $Z(d_p, n)$  laskettaessa käytetään hiukkasen varausluvulle  $n$  varaajan hiukkasille tuottamaa keskimääräistä varauslukua, joka saadaan laskettua kaavalla  $n = 0,0531 * d_p^{0,873}$  ( $[d_p] = \text{nm}$ ) (ks. kappale 4.2 Varaaja).

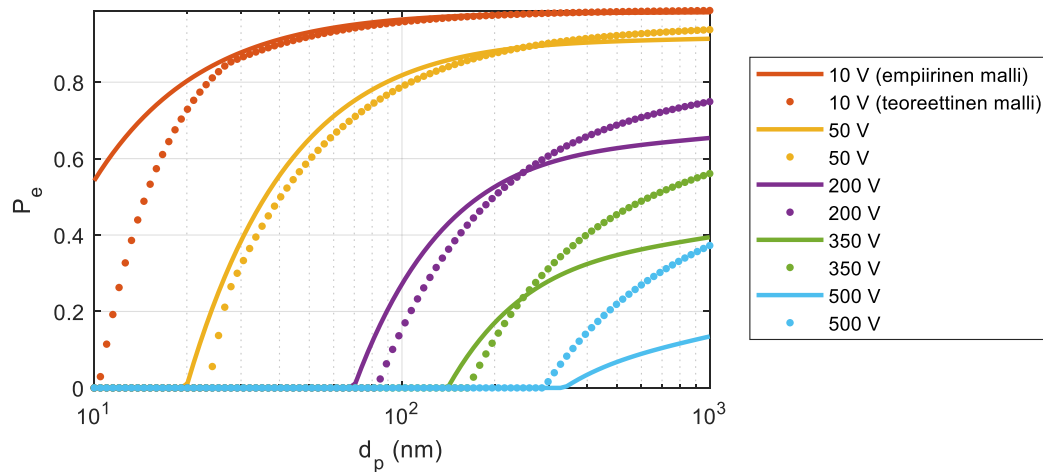
Kuvassa 53 on esitetty kaavojen 28-30 avulla laskettuja liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioita hiukkaskoon funktiona eri jännitteillä. Kuvasta nähdään, että liikkuvuusanalysaattorin jännitteen ollessa 0,1 V liikkuvuusanalysaattorin kokonaisläpäisy  $P_{tot}$  kasvaa hiukkaskoon pienentyessä. Koska liikkuvuusanalysaattorin sähköisen läpäisyfunktion tulee kasvaa hiukkasten sähköisen liikkuvuuden pienentyessä eli tässä tapauksessa hiukkaskoon kasvaessa, voidaan liikkuvuusanalysaattorin jännitteellä 0,1 V saatava läpäisyfunktio tulkita liikkuvuusanalysaattorin jännitteestä riippumattomaksi liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktioksi  $P_0(d_p)$ . Näin menettelemällä liikkuvuusanalysaattorin sähköinen läpäisyfunktio  $P_e(d_p, U)$  voidaan laskea

$$P_e(d_p, U) = \frac{P \bar{n}_2}{E_{ch} P_0(d_p)} = \frac{P \bar{n}_2}{E_{ch} P_{tot}(d_p, U = 0,1 \text{ V})}. \quad (31)$$

Kuvassa 54 on esitetty kaavoilla 30-31 lasketut liikkuvuusanalysaattorin sähköiset läpäisyfunktiot eri jännitteillä (empiirinen malli). Samaan kuvaan on myös piirretty kappaleessa 3.5 kuvatulla menetelmällä kaavalla 21 lasketut sähköiset läpäisyfunktiot, kun liikkuvuusanalysaattorikohtainen vakio  $\frac{L_{pl}}{v d_{pl}} = 4,98 * 10^7 \text{ s/m}$  (teoreettinen malli).



**Kuva 53:** Kaavojen 28-30 avulla laskettu liikkuvuusanalysaattorin kokonaisläpäisy  $P_{tot}$  hiukkaskoon funktiona liikkuvuusanalysaattorin eri jännitteillä.

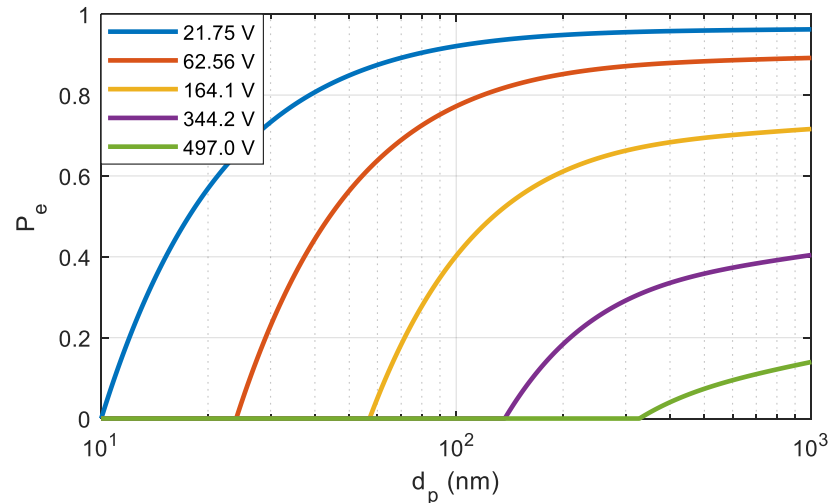


**Kuva 54:** Liikkuvuusanalysoittorin sähköiset läpäisyfunktiot eri jännitteillä laskettuna kaavojen 30-31 avulla (empiirinen malli, yhtenäinen viiva) sekä kaavan 21 avulla laskettuna (teoreettinen malli, pisteviiva).

Kuvasta 54 havaitaan, että empiirisen mallin tuottamat sähköiset läpäisyfunktiot ovat loivempia kuin teoreettisen mallin ennustamat. Tämä odotettu tulos johtuu teoreettisen mallin käyttämiseksi tehdystä oletuksesta hiukkasten varausjakaumasta. Teoreettisessa mallissa oletettiin, että varaajan hiukkasille tuottama keskimääräinen varausluku  $\bar{n}$  vastaa suoraan yksittäisen hiukkasen varausta. Todellisuudessa varaaja tuottaa tietylle hiukkaskoolle tietynlaisen varausjakauman, jonka keskimääräinen varausluku on  $\bar{n}$ . Vaikka varausjakaumaoletus selvästi aiheuttaa eroavaisuutta teoreettisen ja mittaustuloksiin pohjautuvan empiirisen mallin välillä, voidaan teoreettisen ja empiirisen mallinnuksen antamia läpäisyfunktioita pitää varsin samansuuntaisina kuvan 54 perusteella.

#### 4.4 Mittausperiaatteen testaus

Aiemmin esitettyjen komponenttitason karkaterisointien jälkeen pystyttiin EPS:n toimintaa testaamaan kokonaisuudessaan. EPS:n testaamisessa käytetyt liikkuvuusanalysoittorin jännitteet, niitä vastaavat binirajat sekä kaavoihin 24 ja 25 tarvittavat  $P_{ij}$  -arvot määritettiin liikkuvuusanalysoittorin empiiriseen mallin pohjalta. Käytettävät jännitteet valittiin siten, että bineistä syntyi tasalevyisiä logaritmisella hiukkaskokoakselilla. Kuvassa 55 on esitetty käytetyt jännitteet sekä niitä vastaavat sähköiset läpäisyfunktiot. Taulukossa 2 puolestaan on näitä jännitteitä vastaavat binirajat. Taulukossa 3 on esitettyinä läpäisyfunktioita ja binirajoja vastaavat keskimääräiset läpäisy  $P_{ij}$ .



**Kuva 55:** EPS:n jännitteet ja jännitteitä vastaavat sähköiset läpäisyfunktiot.

**Taulukko 2:** Kuvan 49 mukaisia EPS:n läpäisyfunktioita vastaavat binirajat.

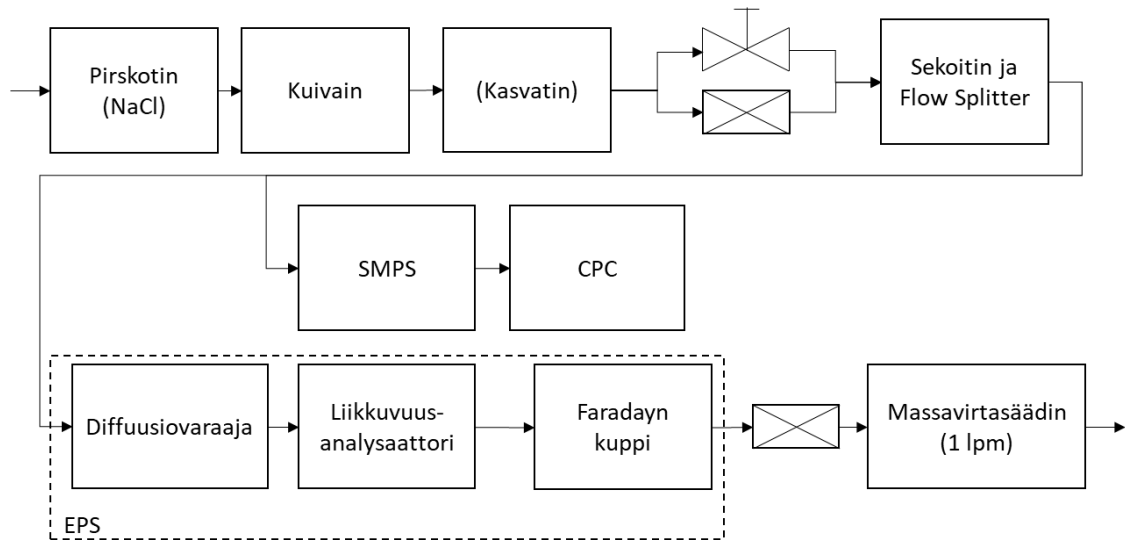
Binin numero	Hiukkaskoon alaraja (nm)	Hiukkaskoon yläraja (nm)
1	328	1000
2	137	328
3	57	137
4	24	57
5	10	24

**Taulukko 3:** Kuvan 49 läpäisyfunktioita vastaavat  $P_{ij}$  -arvot.

$P_{ij}$	j = 1	j = 2	j = 3	j = 4	j = 5
i = 1	0,0833	0,365	0,697	0,885	0,960
i = 2		0,187	0,613	0,852	0,949
i = 3			0,313	0,738	0,909
i = 4				0,365	0,780
i = 5					0,383

EPS:n testaamisessa käytetty koejärjestely on esitetty kuvassa 56. Pirskottimella pirskotettiin vesi-suola-liuosta, jonka jälkeen syntyneet vesipisarot kuivatettiin. Kuivaimen jälkeen linjassa oli haihdutus-tiivistys-tyyppinen kasvatin (Yli-Ojanperä 2012, s. 13-14), jonka avulla suolahiukkasten pinnalle oli mahdollista tiivistää dioktyylisebakaattia. Siltalaimennin hiukkasten generoinnin jälkeen mahdollisti polydisperssin hiukkasjakauman pitoisuuden säätämisen sopivalle tasolle. Siltalaimentimen jälkeen tuotettu jakauma jaettiin staattisen sekoittimen ja virtauksenjakajan avulla SMPS-laitteistolle sekä EPS:lle, jotka molemmat mittasivat hiukkasten lukumääräjakaumaa sekä lukumäärä- ja massapitoisuutta, mikä mahdollisti

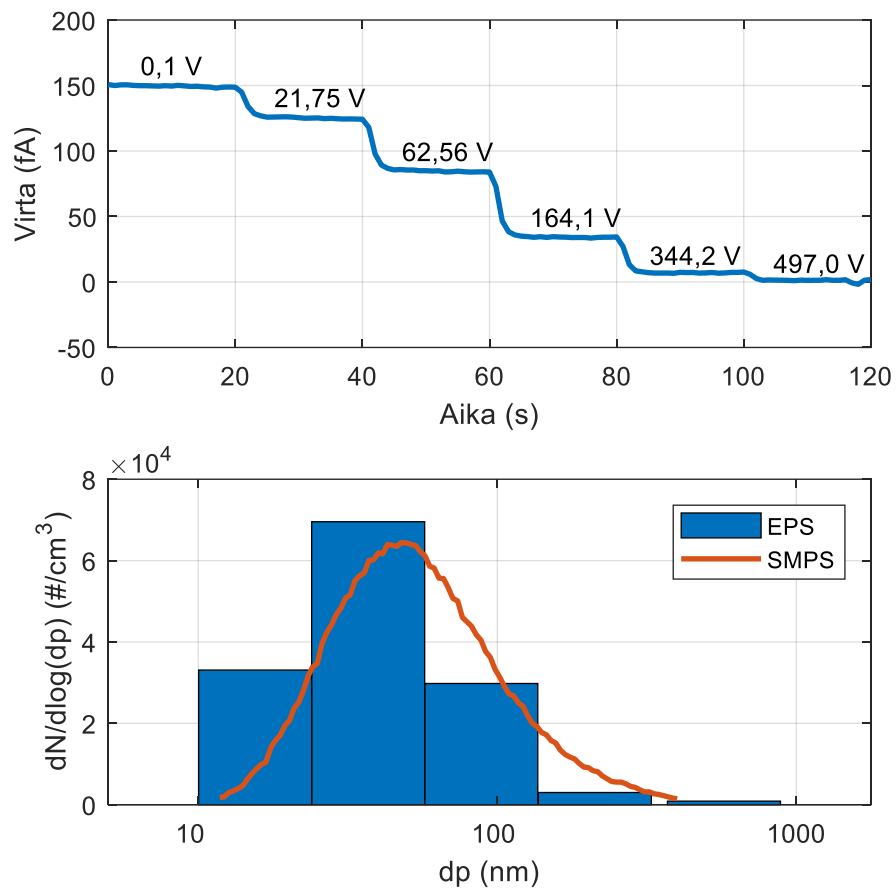
SMPS:n ja EPS:n mittaustuloksien vertailun. Säättämällä pirsrottimen suolaliuoksen pitoisuutta saatiin tuotettua suolahiukkasilla jakaumia välillä  $CMD = 25,4\text{--}194\text{ nm}$  ( $GSD = 1,6 - 1,9$ ). Kasvattamalla edelleen saatuja suolahiukkasia dioktyylisebakaan saatiin aikaiseksi hieman suurempia hiukkaskokoja kapeammalla jakaumalla ( $CMD = 243\text{--}634\text{ nm}$  ja  $GSD = 1,26 - 1,43$ ).



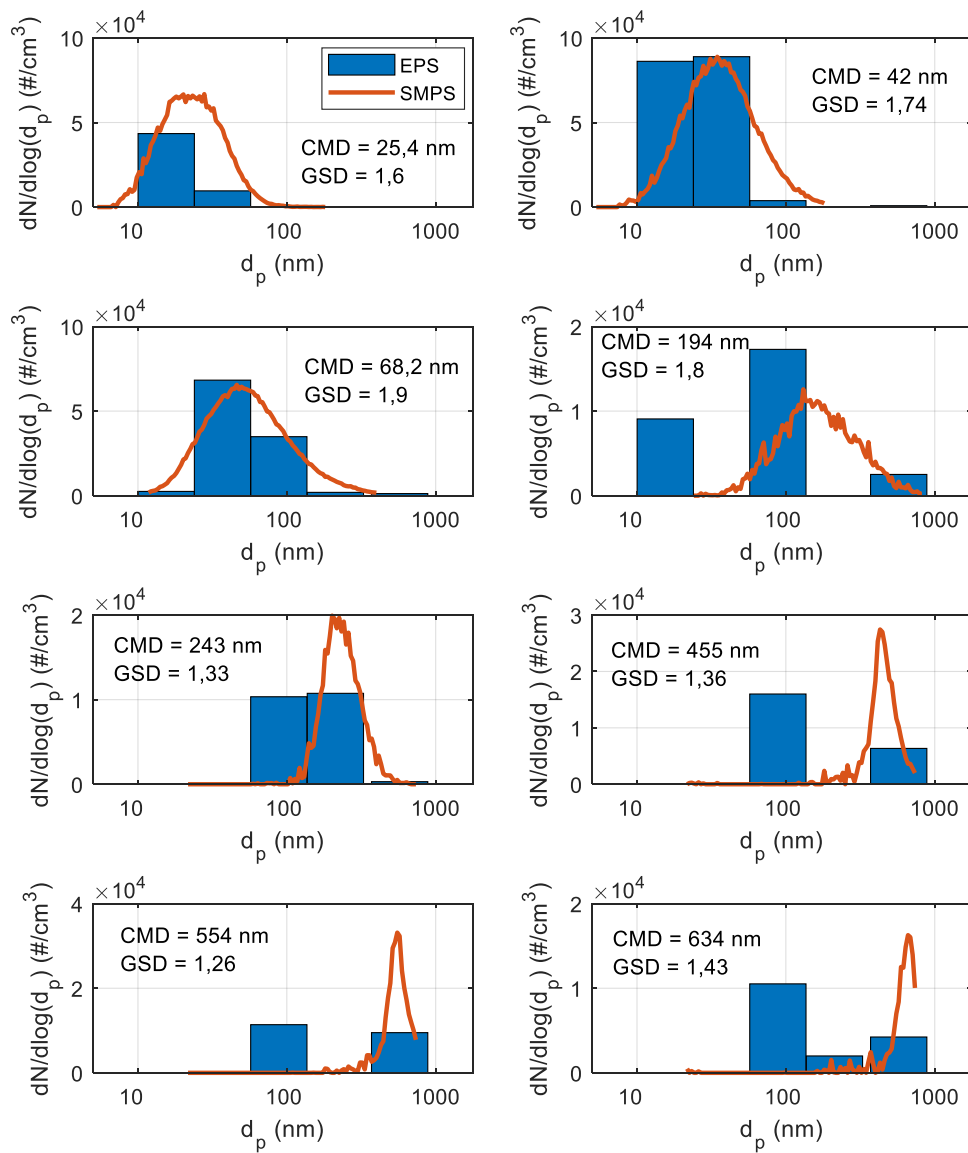
**Kuva 56:** EPS:n testaamisessa käytetty mittausjärjestely.

Kuvassa 57 on esitetty eräästä suolajakaumasta mitattu EPS-signaali sekä signaalista EPS-algoritmin avulla (kaavat 24 ja 25) muodostettu EPS:n mittaama lukumääräjakauma ja SMPS:llä mitattu referenssijakauma. EPS:n porrasmaiseen virtasignaaliin on merkitty kullakin portaalla käytetyt liikkuvuusanalysointorin jännitteet. Jokaisen portaan kesto oli 20 s ja laskettaessa kunkin portaan virtoja  $I'_i$  käytettiin portaan viimeisen 15 sekunnin keskiarvoa.

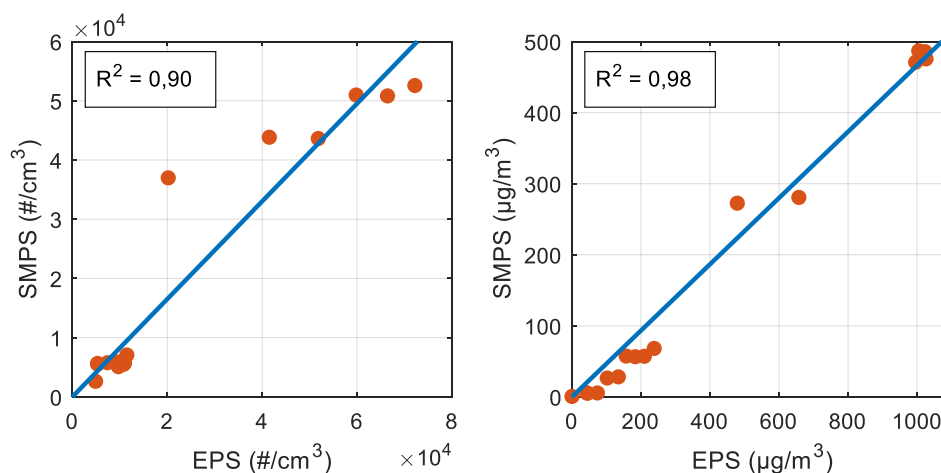
Kuvassa 58 on EPS:llä mitattuja jakaumia sekä SMPS:llä mitattuja referenssijakaumia. Jakaumakuviin on merkitty SMPS:n mittaaman jakauman  $CMD$  ja  $GSD$ . Kuvista nähdään, että jakauman  $CMD$ :n ollessa välillä  $25,4 - 68,2\text{ nm}$  EPS:n mittaama jakauma on hyvin samansuuntainen SMPS:n mittaaman kanssa: EPS:n mittaaman jakauman moodi siirtyy systemaattisesti kohti suurempia hiukkaskokoja todellisen jakauman  $CMD$ :n kasvaessa. Kun todellisen jakauman  $CMD$  on  $194\text{ nm}$  tai suurempi, EPS:n mittaama jakauma poikkeaa oleellisesti SMPS:n mittaamasta. Kuvista havaitaan, että EPS:n algoritmi voi tuottaa nollaan meneviä binejä keskellä todellista jakaumaa. Nämä nollassa päättyvät binit myös aiheuttavat viereisten binien ylikompensointia. Lisäksi EPS:n mittaama jakauman moodi saattaa poiketa huomattavasti jakauman todellisesta moodista. Tämä käyttäytyminen johtuu luultavasti EPS:n algoritmin ominaisuuksista sekä liikkuvuusanalysointorin heikentyvästä erottelukyvystä hiukkaskoon kasvaessa.



**Kuva 57:** Ylemmässä kuvassa on esitettyä EPS:n mitaama virtasignaali eräästä hiukkasjakaumasta. Virtasignaaliin on merkitty myös signaalia mitattaessa käytetyt liikkuvuusanalysointijännitteet. Alemmassa kuvassa on samasta virtasignaalista EPS-algoritmilla (kaavat 24 ja 25) laskettu lukumääräjakauma (EPS) sekä SMPS-laitteistolla mitattu referenssijakauma.



**Kuva 58:** EPS:llä mitatut jakaumat sekä SMPS:n mittaamat referenssijakaumat. Kuviin on merkitty SMPS:n mittaaman jakauman CMD ja GSD.



**Kuva 59:** EPS:n ja SMPS:n mittaamien lukumäärä- ja massapitoisuuksien välinen riippuvuus.

Vaikka tässä kappaleessa esitetyllä mittauksella ei pyritty varsinaisesti selvittämään EPS:n kyvykkyyttä mitattaessa lukumäärä- tai massapitoisuutta, kyettiin SMPS:llä ja EPS:llä mitatuista jakaumadatoista laskemaan molempien mittalaitteiden mitaama lukumäärä- ja massapitoisuus. Kuvaan 59 on piirretty EPS:n ja SMPS:n mitaamat lukumäärä- ja massapitoisuudet sekä näihin sovitettua origon kautta kulkevat sovitesuorat selitysasteineen. Lukumääräpitoisuutta mitattaessa EPS:n ja SMPS:n mitaamiin pisteisiin sovitettua suoran selitysaste on 0,90 ja massapitoisuutta mitattaessa 0,98. Tulokset tukevat aiemmin todellisilla hiukkasjakaumadatoilla tehdyn mallinnuksen perusteella saatuja tuloksia: EPS:n suorituskyky massapitoisuuden mittauksessa on selitysasteella mitattuna parempi kuin lukumääräpitoisuuden mittauksessa. Selitysasteiden mallinnettua matalammat arvot johtuvat pääosin kahdesta eri tekijästä: mittausepävarmuudesta sekä jakaumien eroista. Mallinnuksessa ei otettu mittausepävarmuuksia huomioon, jotka luonnollisesti vaikuttavat mitattuihin tuloksiin. Merkittävämpi tekijä on kuitenkin mittauksessa ja mallinnuksessa käytettyjen jakaumien ero: mittauksessa käytettyjen jakaumien CMD vaihteli huomattavasti enemmän kuin Pekingistä, Nanjingista ja Delhistä mitatuissa hiukkasjakaumissa.

Tehtyjen mittauksien perusteella voidaan todeta, että EPS:n mitaamasta virtasignaalista saadaan muodostettua tässä työssä esiteltyllä algoritmilla lukumääräjakauma. Kun jakauman CMD oli välillä 25 – 68 nm EPS:n mitaama jakauma vastasi melko hyvin todellista jakaumaa. CMD:n kasvaessa EPS:n mitaama jakauma erosi huomattavasti todellisesta jakaumasta. Huolimatta näistä selkeistä eroista mitatuissa jakaumissa, SMPS:n ja EPS:n mitaamien lukumäärä- ja massapitoisuuksien välillä oli havaittavissa selkeä riippuvuus – lukumääräpitoisuuden selitysaste oli 0,90 ja massapitoisuuden 0,98. On todennäköistä, että kehittämällä EPS:n algoritmia paremmaksi voidaan laajentaa CMD:n vaihteluväliä, jolla EPS:n mitaama jakauma muistuttaa todellista jakaumaa. Luultavasti tämä myös parantaisi EPS:n selitystasetta mitattaessa lukumäärä- ja massapitoisuutta.



## 5. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin sähköiseen detektioon perustuvien aerosolianturien soveltuvuutta pienhiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuuden määrittämiseen hiukkaskokovälillä 10 nm – 1 µm. Neljän erityyppisen anturin soveltuvuutta tutkittiin mallinnusmenetelmiä hyödyntäen: yksinkertainen aerosolianturi, NanoTracer, miniature DiSC ja EPS. Näiden tuloksien pohjalta päädyttiin toteuttamaan EPS:stä prototyyppianturi, jonka toimintaa tutkittiin laboratoriomittauksin.

Erilaisten sähköiseen detektioon perustuvien anturien soveltuvuutta tutkittiin mallintaen antureiden vasteita teoreettisilla lognormaaleilla hiukkasjakaumilla sekä aasialaisten suurkaupunkien ilmasta mitatuilla todellisilla hiukkasjakaumadatoilla. Teoreettisen ja todelliseen dataan pohjautuvan mallinnuksen perusteella havaittiin yksinkertaisen anturin suoriutuvan heikosti sekä lukumäärä- että massapitoisuuden määrittämisessä. NanoTracer suoriutui hyvin mitattaessa lukumäärää mutta odotetusti NanoTracerin signaali kuvasi heikosti massapitoisuutta. Miniature DiSC suoriutui hyvin sekä lukumäärän- että massapitoisuuden määrittämisessä niin teoreettisilla kuin todellisillakin datoilla. NanoTracerin ja miniature DiSC:n suorituskkykerojen pääteltiin johtuvan laitteissa hyödynnetyistä algoritmeista ja niissä tehtyjen oletuksien soveltuvuudesta mallinnettuihin olosuhteisiin eikä niinkään laitteiden mittauseriaatteiden fysikaalisesta erilaisuudesta – on siis oletettavaa, että NanoTracerin algoritmin kehitystyöllä voitaisiin laitteen performanssia mallinnetun kaltaisissa olosuhteissa kasvattaa huomattavasti.

Neljäs mallinnettu anturi EPS kehitettiin osana tätä työtä. Laitteen pääkomponentit olivat diffuusiovaraaja, sähköinen nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattori ja suodattimella varustettu Faradayn kuppi. Muuttamalla portaittain liikkuvuusanalysaattorin jännitettä saatiin aikaiseksi hiukkasista syntyvä portaittain muuttuva virtasignaali, josta portaiden keskinäisistä suuruuksista pystyttiin arvioimaan hiukkasjakauman muoto. Teoreettisen mallinnuksen perusteella EPS oli lukumääräpitoisuutta määritettäessä suorituskvyltään miniature DiSC:n vertainen ja massapitoisuutta määritettäessä mallinnetuista antureista paras. Todellisilla hiukkasjakaumadatoilla tehty mallinnus tuki näitä tuloksia, EPS sai parhaat tulokset massapitoisuuden määrittämisessä ja lukumääräpitoisuudessa lähes NanoTracerin ja miniature DiSC:n veroiset tulokset. Myös EPS:n algoritmin kohdalla huomattiin kehityskohteita, joiden voidaan olettaa lisäävän EPS:n suorituskkyä etenkin lukumääräpitoisuuden määrittämisessä.

EPS:n mallinnuksesta saatujen tuloksien pohjalta päädyttiin toteuttamaan EPS:stä prototyyppilaitte, jonka ominaisuuksia tutkittiin laboratoriomittauksin. Laitteessa sekä muiden komponenttien karakterisoinnissa käytetylle Faradayn kupille ja elektrometrille saatiin määritettyä herkkyydeksi 3,211 mV/fA kytkentäkaavion perusteella ennustetun

herkkyyden ollessa 2,9 mV/fA. Epäsuoran diffuusiovaraajan varaustehokkuudelle saatiin  $E_{ch} = 0,0277d_p^{0,973}$  ( $[d_p] = \text{nm}$ ). Mitattu varaustehokkuus on tyypillinen epäsuoralle diffuusiovaraajalle ja ei eroa merkittävästi kaupallisten NanoTracerin ja miniature DiSC:n varaajien ilmoitetuista varaustehokkuuksista. Varaustehokkuuden lisäksi myös varaajan läpäisy mitattiin, mikä mahdollisti hiukkasten keskimääräisen varausluvun laskemisen. Varaajan hiukkasille tuottamaa varausjakaumaa ei mitattu.

Liikkuvuusanalysaattorin läpäisyfunktiot mitattiin kuudella eri hiukkaskoolla jännitevälillä 0,1 – 500 V. Näihin mittaustuloksiin sovitettiin empiirinen malli, joka mahdollisti analysaattorin sähköisten ja ei-sähköisten läpäisyfunktioiden laskemisen halutuille hiukkaskoille ja jännitteille. Mitatut läpäisyfunktiot olivat odotetusti hieman mallinnettua loivempia, minkä tulkittiin johtuvan mallinnuksessa tehdystä oletuksesta, jonka mukaan varaajan tietylle hiukkaskoolle tuottama keskimääräinen varausluku edustaa hiukkasen todellista varauslukua. Liikkuvuusanalysaattorin empiirisen mallin avulla pystyttiin määrittämään liikkuvuusanalysaattorille käytettävät jännitteet, niitä vastaavat läpäisyfunktiot, binirajat ja  $P_{ij}$  -arvot, joita käytettiin EPS:n mittauseriaatteen testaamisessa.

EPS:n mittauseriaatteen toimintaa tutkittiin syöttämällä EPS:lle polydispersejä hiukkasjakaumia laajalla hiukkaskokoalueella. EPS:n mittaamia jakaumia sekä referenssilaitteella mitattuja jakaumia verrattiin keskenään, jolloin havaittiin, että jakauman CMD:n ollessa välillä 25 – 68 nm EPS:n mittaama jakauma noudatti pääpiirteissään referenssilaitteen jakaumaa. CMD:n ollessa välillä 194 – 634 nm EPS:n algoritmi tuotti jakaumaan tyhjiä binejä, joiden vuoksi EPS:n mittaama jakauma erosi selkeästi referenssilaitteen jakaumasta. Mitatuista jakaumista laskettiin EPS:n ja referenssilaitteen näyttämät lukumäärä- ja massapitoisuudet. EPS:n ja referenssilaitteen mittaamien lukumäärä- ja massapitoisuuksien välillä havaittiin olevan selvä yhteys: saatuihin pisteparviin sovitettujen lineaaristen sovitteiden selitysasteiksi saatiin 0,90 ja 0,98. Mittaamalla saadut tulokset tukivat mallinnuksen tuloksia: EPS:n suorituskyky oli lukumääräpitoisuutta määritettäessä tyydyttävällä tasolla ja massapitoisuuden kohdalla hyvällä tasolla algoritmin toiminnassa havaituista puutteista huolimatta.

## LÄHTEET

Amanatidis, S., Maricq, M.M., Ntziachristos, L. & Samaras, Z., 2016. Measuring number, mass, and size of exhaust particles with diffusion chargers: The dual Pegasor Particle Sensor. *Journal of Aerosol Science*, **92**, pp. 1-15.

Asbach, C., Fissan, H., Stahlmecke, B., Kuhlbusch, T. & Pui, D., 2009. Conceptual limitations and extensions of lung-deposited Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM). *Journal of Nanoparticle Research*, **11**(1), pp. 101-109.

Badura, M., Batog, P., Drzeniecka-Osiadacz, A. & Modzel, P., 2018. Evaluation of Low-Cost Sensors for Ambient PM<sub>2.5</sub> Monitoring. *Journal of Sensors*, **2018**.

Davison, S.W., Hwang, S.Y., Wang, J. & Gentry, J.W., 1985. Unipolar charging of ultrafine particles by diffusion of ions: theory and experiment. *Langmuir*, **1**(1), pp. 150-158.

Dhaniyala, S., Fierz, M., Keskinen, J. & Marjamäki, M., 2011. Instruments Based on Electrical Detection of Aerosols. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons.

Dzubay, T.G. & Hasan, H., 1990. Fitting Multimodal Lognormal Size Distributions to Cascade Impactor Data. *Aerosol Science and Technology*, **13**(2), pp. 144-150.

Fierz, M., Houle, C., Steigmeier, P. & Burtscher, H., 2011. Design, Calibration, and Field Performance of a Miniature Diffusion Size Classifier. *Aerosol Science and Technology*, **45**(1), pp. 1-10.

Fierz, M., Meier, D., Steigmeier, P. & Burtscher, H., 2014. Aerosol Measurement by Induced Currents. *Aerosol Science and Technology*, **48**(4), pp. 350-357.

Fierz, M., Scherrer, L. & Burtscher, H., 2002. Real-time measurement of aerosol size distributions with an electrical diffusion battery. *Journal of Aerosol Science*, **33**(7), pp. 1049-1060.

Flagan, R.C., 2011. Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons.

Flagan, R.C., 1998. History of Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology*, **28**(4), pp. 301-380.

Friedlander, S.K., 1977. *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior*. John Wiley & Sons.

Fuchs, N.A., 1963. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofisica pura e applicata*, **56**(1), pp. 185-193.

White, H. J., 1951. Particle Charging in Electrostatic Precipitation. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, **70**(2), pp. 1186-1191.

Hinds, W.C., 1999. *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2 edn. John Wiley & Sons.

Högström, R., Quincey, P., Sarantaridis, D., Lüönd, F., Nowak, A., Riccobono, F., Tuch, T., Sakurai, H., Owen, M., Heinonen, M., Keskinen, J. & Yli-Ojanperä, J., 2014. First comprehensive inter-comparison of aerosol electrometers for particle sizes up to 200 nm and concentration range 1000 cm<sup>-3</sup> to 17 000 cm<sup>-3</sup>. *Metrologia*, **51**(3), pp. 293-303.

Hoppel, W.A. & Frick, G.M., 1986. Ion—Aerosol Attachment Coefficients and the Steady-State Charge Distribution on Aerosols in a Bipolar Ion Environment. *Aerosol Science and Technology*, **5**(1), pp. 1-21.

Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H., Komppula, M., Panwar, T.S., Sharma, V.P., Hooda, R.K. & Viisanen, Y., 2010. Aerosol measurements at the Gual Pahari EUCAARI station: preliminary results from in-situ measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**(15), pp. 7241-7252.

Intra, P. & Tippayawong, N., 2011. An Overview of Unipolar Charger Developments for Nanoparticle Charging. *Aerosol and Air Quality Research*, **11**(2), pp. 187-209.

Järvinen, A., Aitomaa, M., Rostedt, A., Keskinen, J. & Yli-Ojanperä, J., 2014. Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*, **69**, pp. 150-159.

John, W., 2011. Size Distribution Characteristics of Aerosols. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons.

Jonassen, N., 1970. Measurement of small-ion concentrations. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, **75**(24), pp. 4491-4498.

Juuti, P., Arffman, A., Rostedt, A., Harra, J., Mäkelä, J.M. & Keskinen, J., 2016. Real-time effective density monitor (DENSMO) for aerosol nanoparticle production. *Aerosol Science and Technology*, **50**(5), pp. 487-496.

Kulkarni, P., Baron, P.A. & Willeke, K., 2011a. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons.

Kulkarni, P., Baron, P.A. & Willeke, K., 2011b. Fundamentals of Single Particle Transport. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons.

Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di Sabatino, S., Bell, M., Norford, L. & Britter, R., 2015. The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment International*, **75**, pp. 199-205.

Lehtimäki, M., 1987. New current measuring technique for electrical aerosol analyzers. *Journal of Aerosol Science*, **18**(4), pp. 401-407.

- Li, L., Chen, D. & Tsai, P., 2009. *Evaluation of an electrical aerosol detector (EAD) for the aerosol integral parameter measurement.*
- Liu, B.Y.H., Pui, D.Y.H. & Kapadia, A., 1976. Electrical Aerosol Analyzer: History, Principle and Data Reduction, *Aerosol Measurement Workshop, University of Florida, Gainesville, Florida, 24-26.3.1976*, Particle Technology Laboratory Publication No. 303.
- Liu, Z., Hu, B., Zhang, J., Yu, Y. & Wang, Y., 2016. Characteristics of aerosol size distributions and chemical compositions during wintertime pollution episodes in Beijing. *Atmospheric Research*, **168**, pp. 1-12.
- M. A. Schriebl, A. Bergmann & M. Fierz, 2019. Design Principles for Sensing Particle Number Concentration and Mean Particle Size With Unipolar Diffusion Charging. *IEEE Sensors Journal*, **19**(4), pp. 1392-1399.
- Marple, V.A. & Olson, B.A., 2011. Sampling and Measurement Using Inertial, Gravitational, Centrifugal, and Thermal Techniques. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons.
- Marra, J., Voetz, M. & Kiesling, H., 2010. Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(1), pp. 21-37.
- Oberdörster, G., 1996. Significance of Particle Parameters in the Evaluation of Exposure-Dose Response Relationships of Inhaled Particles. *Particulate Science and Technology*, **14**(2), pp. 135-151.
- Qi, C., Asbach, C., Shin, W.G., Fissan, H. & Pui, D.Y.H., 2009. The Effect of Particle Pre-Existing Charge on Unipolar Charging and Its Implication on Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology*, **43**(3), pp. 232-240.
- Qi, X.M., Ding, A.J., Nie, W., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Herrmann, E., Xie, Y.N., Zheng, L.F., Manninen, H., Aalto, P., Sun, J.N., Xu, Z.N., Chi, X.G., Huang, X., Boy, M., Virkkula, A., Yang, X.-Q., Fu, C.B. & Kulmala, M., 2015. Aerosol size distribution and new particle formation in the western Yangtze River Delta of China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**(21), pp. 12445-12464.
- Rostedt, A., Marjamäki, M., Yli-Ojanperä, J., Keskinen, J., Janka, K., Niemelä, V. & Ukkonen, A., 2009. Non-collecting electrical sensor for particle concentration measurement. *Aerosol and Air Quality Research*, **9**(4), pp. 470-477.
- Rostedt, A., 2018. *Diffusion Charging-Based Aerosol Instrumentation; Diffusion Charging-Based Aerosol Instrumentation*. Tampere University of Technology.
- Sartor, J.D. & Abbott, C.E., 1975. Prediction and Measurement of the Accelerated Motion of Water Drops in Air. *Journal of Applied Meteorology*, **14**(2), pp. 232-239.
- Seville, J., Tüzün, U. & Clift, R., 1997. *Processing of Particulate Solids*. Springer.

Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C.J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A.M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P.S.J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A. & Sato, K., 2017. Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. *Environmental science & technology*, **51**(23), pp. 13545-13567.

Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, **12**(1-3), pp. 135-159.

Wiedensohler, A., 1988. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, **19**(3), pp. 387-389.

Yli-Ojanperä, J., 2012. *Calibration of Aerosol Instruments in a Wide Particle Size Range*. Tampere University of Technology.

Zhang, C., Wang, D., Zhu, R., Yang, W. & Jiang, P., 2017. A Miniature Aerosol Sensor for Detecting Polydisperse Airborne Ultrafine Particles. *Sensors (Basel, Switzerland)*, **17**(4), pp. 929.